

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND  
ÖKOLOOGIA JA MAATEADUSTE INSTITUUT  
GEOLOOGIA OSAKOND

Siim Tarros

**Mikroelementide jaotuvuse seaduspärasused mitmemõõtmelise statistilise analüüsi põhjal  
Suur-Pakri graptoliitagrilliidi läbilõigetes**

Magistritöö

Juhendajad:

Alvar Soesoo – Tallinna Tehnikaülikooli Geoloogia Instituut

Rutt Hints – Tallinna Tehnikaülikooli Geoloogia Instituut

Kalle Kirsimäe – Tartu Ülikool, geoloogia osakond

Kaitsmisele lubatud:

Juhendaja:

Osakonna juhataja:

2013 Tartu

# **SISUKORD**

SISUKORD .....	2
SISSEJUHATUS .....	3
1. GEOLOOGILINE TAUST .....	5
1.1 Geoloogiline ehitus ja geokeemiline uuritus .....	5
1.2 GA mineraloogia ja geokeemia .....	7
1.3 Paleogeograafia .....	9
1.4 Mustad kildad mujal maailmas ja metallidega rikastumine .....	10
2. MATERJAL JA METOODIKA.....	12
2.1 Materjal.....	12
2.2 Metoodika.....	14
2.3 Statistiline andmetöötlus .....	14
2.3.1 Peakomponentanalüüs (PCA).....	16
2.3.2 Hierarhiline klasteranalüüs (HC).....	16
3. TULEMUSED JA ARUTELU .....	17
3.1 GA elementkoostis .....	17
3.2 GA mineraloogia .....	23
3.3 Kogu valimi statistiline analüüs .....	25
3.4 Valim 2 statistiline analüüs .....	29
3.5 Metallide päritolust ja rikastumisest GA-s .....	34
Kokkuvõte ja järeldused .....	36
Tänuavaldused .....	38
Kasutatud kirjandus: .....	39
Summary.....	42
LISAD .....	44

## **SISSEJUHATUS**

Mikrokomponentide uuringud mustades kiltades nagu seda on Baltoskandias leviv paleosoiline graptoliitargilliit (diktüoneemaargilliit, diktüoneemakilt) on olulised mitmel põhjusel: esiteks, mustad kildad võivad olla alternatiivseks energiaressursiks, teiseks mustad kildad on potentsiaalsed tulevikumaagid eriti just mitmete haruldastele ja/või väärismetallidele (Steinbach, 2007; Sundblad, 2007; Soesoo ja Hade, 2009; Lippmaa et al. 2009, 2011); kolmandaks, mikrokomponendid on tundlikud paleokeskkonna redoksseisundi indikaatorid (nt Brumsack, 2006) ja neljandaks, mustad kildad võivad olla tervise- ja keskkonnariski allikateks (nt Pihlak ja Puura, 1998).

Eestis leiduv graptoliitargilliit (GA) on madala kütteväärtusega kuid märkimisväärselt metallide rikas potentsiaalne maavara – madala kvaliteediga, aga väga suure mahuga võimalik tulevikuressurss, ja seda mitte ainult Eesti kontekstis.

GA kui potentsiaalse metallide maavara paremaks mõistmiseks on tarvis teada millised seosed on selles esinevate metallide kooslusel ja graptoliitargilliidi mineraalsel ja/või orgaanilisel osal. Lisaks pole selge ka metallide käitumine läbilõikes, mis võimaldaks peale praktilise kasulike komponentide levikuinfo saada teadmisi ka GA settimisprotsessidest ja paleokeskkonna redokstingimustest.

Varasemate uuringute põhjal kirjeldatud GA üldine jälgelementide lateraalne muutlikus (Pukkonen, 1989; Pukkonen ja Rammo, 1992). Siiski näitab Voolma et al. (2013), et vertikaalne varieeruvus GA läbilõigetes on samas suurusjärgus pindalaliste muutustega ja mikrokomponentide sisaldused võivad märkimisväärselt erineda ka lähestikustes intervallides.

Käesoleva magistritöö eesmärkideks on:

- Detailselt kirjeldada jälgelementide muutlikust GA läbilõikes ning esinevate metalliassotsiatsioonide tüpoloogiat.
- Selgitada peakomponentanalüüsi abil mikroelementide variatiivsuse põhikomponendid ja muutlikkuse seosed makroelementide ja mineraalkoostise muutlikkusega.
- Interpreteerida mikroelementide levikumustreid (kovariatsioonimustreid) ja rikastumismehhanisme GAs.

Uurimistöö keskendub kahe lähestikku paikneva GA läbilõike detailuuringule milles:

- (a) kasutatakse vertikaalprofiilide lausproovimist sammuga 2 cm,
- (b) kõikidest proovidest (kokku proovitud 374) on analüüsitud makro- ja mikroelement ning ühes läbilõikes (191 proovi) kvantitatiivset mineraloogilist koostist,

Kompleksse analüütilise andmestiku interpreteerimisel on rakendatud mitmemõõtmelise statistilise analüüsi võimalusi ja hinnatud taolise lähenemise perspektiivikust metallide geneetiliste suhete selgitamisel. Statistiline analüüs on tehtud kivimi litogeokeemilise hinnangu andmiseks – erinevate geoloogiliste protsesside ühiskäsitlemine (elementkoostisest kivimitmoodustavate mineraalideni).

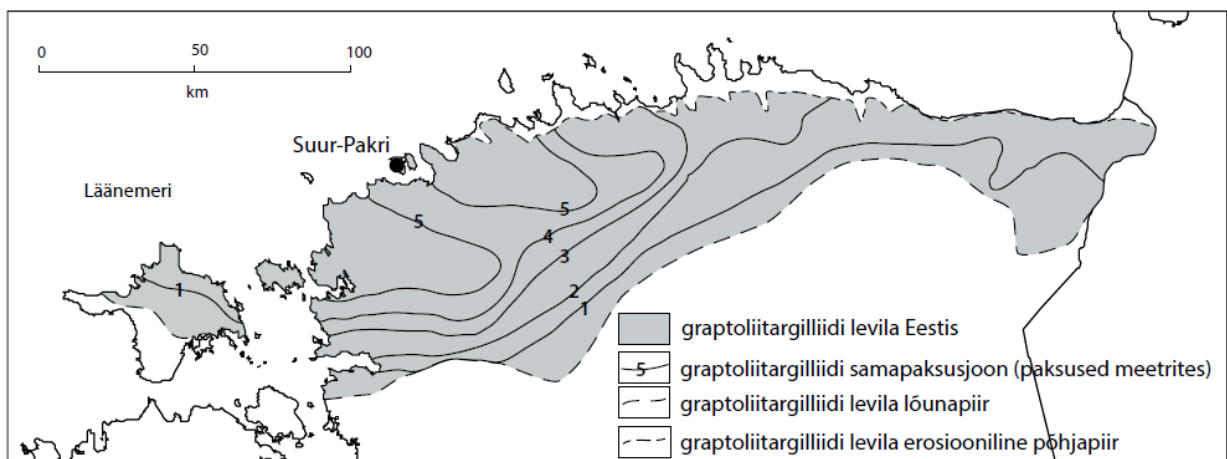
# **1. GEOLOOGILINE TAUST**

## **1.1 Geoloogiline ehitus ja geokeemiline uuritus**

Eesti Tremadoci läbilõigetes leviv graptoliitargilliit (GA) ehk diktüoneemaargilliit või nimetatud ka diktüoneemakilt, on pruuni kuni tumepruuni värvusega peeneteraline orgaanika- ja püriidirikas settekivim. Traditsiooniliselt nimetatakse argilliidiks hilisdiageneetilisel muutunud ja olulisel määral kompakteerunud savirikkast settekivimit, mis on arenemas moondekivimiks – kildaks. Siiski on GA puhul tegemist küll peeneteraliste litifitseerunud meremudadega, kuid selle koostises domineerib peen aleuriidifraktsioon (Loog et al., 2001). Ka on Eesti alampaleosooline settekivimikompleks väga madala diageneetilise küpsusastmega (Kirsimäe et al., 1999) ning seetõttu tuleb GA-d käsitleda kui traditsioonilist nimetust, mis ei oma ranget definitsioonilist sisu.

GA sisaldab heledamaid kvarts-aleuriidi rikkaid vahekihte. Nende esinemise sagedus kasvab GA ülemises ja alumises osas läänest ida suunas. Lisaks on vahekihtides täheldatud valgeid amorfse räni läätsi ja antrakoniidikongkrete. Orgaaniline osa on sapropeelse päritoluga, koosnedes graptoliidifauna, brahhiopoodide, käsnade, konodontide jäänustest ja on kõrgeenenud N, S ja O sisaldusega (Petersell, 1997). GA-le on iseloomulik mikrokihiline tekstuur ja lõhenemine tasapinnalisteks plaatideks (Viiding, 1984).

GA-d iseloomustab mitmete mikroelementide kõrgendatud sisaldus võrreldes teiste savikiltadega (Tabel 2). Majanduslikult kõige huvipakkuvamateks elementideks neist on loetud U, V, Mo ja Pb (Loog, 1962; Loog et al., 1998; Petersell et al., 1981; Pukkonen, 1989), kuid lokaalselt on täheldatud ka näiteks Au anomaalselt kõrgeid kontsentratsioone (Lippmaa et al., 2011; Pukkonen, 1989).



Joonis 1. Graptoliitargilliidi levik ja paksused Eestis Niin jt, (2008) järgi

GA levib Põhja-Eestis ca 12 000 km<sup>2</sup> suurusel territooriumil, ulatudes ka Venemaal Peterburi oblastisse. Kihi suurimad paksused, kuni 8 meetrit, paiknevad Loode-Eestis. Lihtsa ehitusega monoliitne kompleks on lõuna suunas kallutatud (3 m/km) ning selle paksused vähenevad ida ja lõuna suunas (Joonis 1). GA paljandub mitmes kohas Põhja-Eesti klindil, Narva linna ja Pakri saarte vahelisel alal. Stratigraafiliselt kuulub GA Alam-Ordoviitsiumi (Tremadoci) Türisalu kihistusse. Lääne-Eestis levib Türisalu kihistu GA kuulub Pakerorti lademe koosseisu, Ida-Eestis aga Varangu lademesse. Lähtuvalt GA litoloogilisest muutlikkusest eristatakse Eestis kahte fatsiaalset vööndit. Lääne poolne GA lasund on hästi peenekihtiline ja koostiselt homogeensem, Ida-Eesti GA läbilõigetele on iseloomulik sage kvarts-aleuriidi vahekihte esinemine (Heinsalu ja Viira, 1997; Loog et al., 2001). Türisalu kihistu ülemine pind on kulutatud ja sellel lasuvad glaukoniitsed liivad ja savid. Kihistu alumise piiri moodustab Kallavere kihistu oobulus-liivakiviga (fosfaatne kvarstliivakivi), mis võib sisaldada millimeetri kuni mitmekümne cm paksuseid GA vahekihte (Petersell, 1997).

GA koostise uuringute algus ulatub tagasi 19. sajandisse (Kuppfer, 1870). Eesti hakati GA põhjalikuma uurimisega tegelema pärast II maailmasõda. 1946. aastal alustati GA kui potentsiaalse uraanitoorme saamiseks katsekaevandamist Narvas ja rajati toorme rikastamiseks tehas Sillamäele (Lippmaa ja Maremäe, 2003). Esimesed ülevaatlikud GA makro- ja mikrokomponentide koostisist käsitlevad tööd pärinevad 1950-1960-ndatest aastatest (sh Loog, 1962). Oluline alusandmestik GA leviku ja koostise osas väljapool kompleksi avamust Balti klindil koguti Eesti Geoloogiakeskuse (EGK) eelkäija ENSV Geoloogia Valitsuse poolt läbiviidud üle-eestiliste aluspõhja kaardistamis- ja puurimistööde käigus. Detailset informatsiooni GA makro- ja mikrokomponentidest, mineraloogiast ja viimaste vertikaalsest ja lateraalsest varieeruvusest on esmajoones saadud tänu erinevate fosforiidileiukohtade kompleksuuringutele (näiteks Kivimägi ja Teedumäe, 1971). Samuti on kogu GA kompleksi keemilise varieeruvuse dokumenteerimisel olnud kaalukas roll EGK poolt 1980-ndatel läbiviidud GA metallisisalduste uuringutel (Pukkonen, 1989). GA-di mineraloogiat ja geokeemilist koostist on viimastel aastakümnetel uurinud A. Loog, V. Petersell, T. Kurvits, K. Utsal, E. Pukkonen, T. Kallaste, M. Rammo, J. Aruväli, E. Puura, G.N. Baturin, jt. Lisaks traditsioonilistele geoloogilistele uuringutele on GA puhul käsitletud leidnud ka erinevad keskkonnageoloogilised aspektid nagu GA isesüttimine ja raskmetallide leostumine kaevanduspuistangutes (Puura ja Pihlak 1998) ning GA seotud kõrgendatud radoonitasemed (Petersell et al., 2004).

## 1.2 GA mineraloogia ja geokeemia

GA sisaldab ülekaalukalt (65-75%) mineraalseid osakesi. Põhiliste kivimitmoodustavate mineraalidena esinevad K-päevakivi, kvarts, illiit-smektiit ja vilgud (Tabel 1) (Loog et al., 2001). Orgaanilise ainese sisaldus jääb reeglina 15-20% vahemikku. Varsemad uuringutel on täheldatud kuni 15% röntgenoamorfse komponendi esinemist GA-s (Utsal et al., 1982). Liiva sisaldus GA-dis on väiksem kui 2% (Petersell, 1997). Kleesmenti ja Kurvitsa järgi (1987) suureneb aleuriitse fraktsiooni osakaal GA läbilõigetel enamasti alt üles. Liiva ja aleuriidi sisaldus suureneb edelast kirde suunas. Orgaaniline aine GA-s on hästi hajunud ja jaotunud üpris ühtlaselt, kuigi läbilõike alumises- ja keskosas selle sisaldus enamasti mõnevõrra tõuseb. Orgaanilise aine kontsentratsioonid on madalaimad nende piirkondade läbilõigetel, kus on suurel hulgal karbonaatsete mineraalide või aleuriidi vahekihte (Petersell, 1997). Need kihid sisaldavad ka rohkem autigeense päritoluga mineraale, tüüpiliselt fosfaate (põhiliselt apatiit kui biogeene detriit) (Kleesment ja Kurvits 1987).

Tabel 1. Läänes-Eesti graptoliitargilliidi mineraalne (silikaatne) koostis. Loog et al. 2001 järgi.

Puurauk	Kvarts	K-päevakivi	Vilk	Kihtsilikaadid		
				illiite	illiit-smektiit	Kloriid
F-338	29	33			38	
F-328	26	33			41	

Voolma et al. (2013) töös on Pakri poolsaare läbilõikest XRD analüüsiga määratud GA-di mineraalne koostis: K-päevakivi (sanidiin), illiidi tüüpi faasid (illiit-smektiit, vilgud), kvarts, püriit, markasiit, apatiit, galeniit ja kloriid.

Tabel 2. Lääne-Eestis leviva graptoliitargilliidi keemiline koostis, võrrelduna Põhja-Ameerika mustade kiltade keskmisega (massi%).

Komponent	Loog et al. (1998)	Pukkonen ja Rammo (1992)*	Voolma et al. (2013)	Gromet et al., NASC (1984)
SiO <sub>2</sub>	48,19	50,02	49,75	64,80
TiO <sub>2</sub>	0,68	0,69	0,75	0,78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,46	12,57	13,93	16,90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total	5,04	6,05	4,50	5,70****
MnO		0,02	0,02	0,06
MgO	0,88	1,11	1,26	2,85
CaO	0,37	0,36	0,20	3,56
Na <sub>2</sub> O	0,05	0,08	0,07	1,15
K <sub>2</sub> O	7,01	8,28	8,10	3,99
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,13	0,20	0,15	0,11
S <sub>total</sub>	3,14	3,44	2,14	
LOI	24,51	20,92**	20,72***	

\*puuraukude F-342, D-21 ja D-66 keskmised; \*\* LOI 1000°C; \*\*\* LOI 920°C; \*\*\*\* FeO

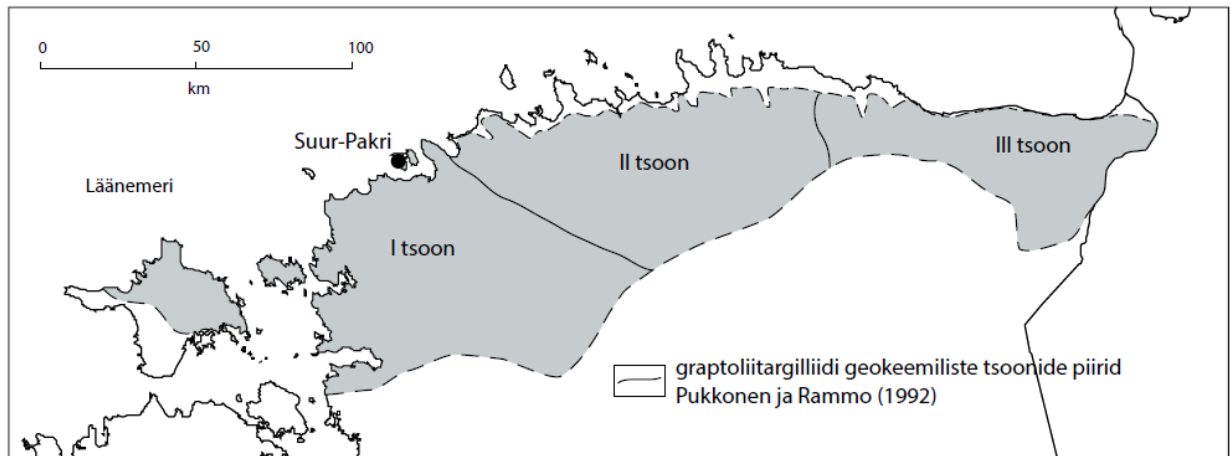
Tabel 3. Mikroelemendid Põhja-Ameerika mustades kiltades, savides ja graptoliitargilliidis (ppm).

Element	Vine&Tourtelot (1970) Põhja-Am mustad kildad	Gromet et al. (1984) NASC	Pukkonen (1989) Lääne Eesti GA	Voolma et al. (2013) Pakri poolsaare GA
Ag	<1		0,7	
As		28,4		56
B	50		75	
Ba	300	636	370	381
Be	1		17	2
Co	10	25,7	12	20
Cr	100	124,5	50	61
Cu	70		110	134
Ga	20		15	15
La	30	31,1	40	38
Mo	10		118	125
Ni	50	58	120	130
Pb	20		140	113
Sc	10	14,9	11	
Sr	200	142	70	59
V	150		910	924
Y	30		37	23
Zn	<300		45	87
Zr	70	200	170	141
U	8	2,66	98	85
Th		12,3		14

Pukkonen (1989) jagas GA-di kihipaksuse, orgaanilise aine sisalduse ning keemilise koostise alusel tinglikult kolme geokeemilisse vööndisse – Lääne-Eesti, Kesk-Eesti ja Ida-Eesti (Joonis 2). Esimene neist tsoonidest jääb Paldiski-Rapla joonest läände. Piirkonda iseloomustab eelkõige GA suur kihipaksus, orgaanilise aine sisaldus ja keskpärasest varieeruvam mikrokomponentide/elementide sisaldus. Keskmises vööndis vähevad lisaks kihipaksusele ja orgaanilise aine sisaldusele ka  $C_{org}$ , V, Mo, P, F jt elementide kontsentratsioonid. Rakverest ida poole jäävas kolmandas (Ida-Eesti) vööndis, kus esineb rohkem paksemaid aleuriidi vahekihte on registreeritud Mo, U, V, P, F jt komponentide maksimaalsed keskmised kontsentratsioonid. Samas vähenevad Al, K, Ga,  $C_{org}$  ja  $H_{org}$  sisaldused (Pukkonen, 1989).

Mikrokomponentide uuringud GA vertikaalsetes profiilidest (Loog ja Petersell, 1994; Voolma et al., 2013) näitavad, et rikastunud mikrokomponentide levikupilt sama läbilõike piires või ka sama piirkonna läbilõigete vahel on märkimisväärselt heterogeenne.

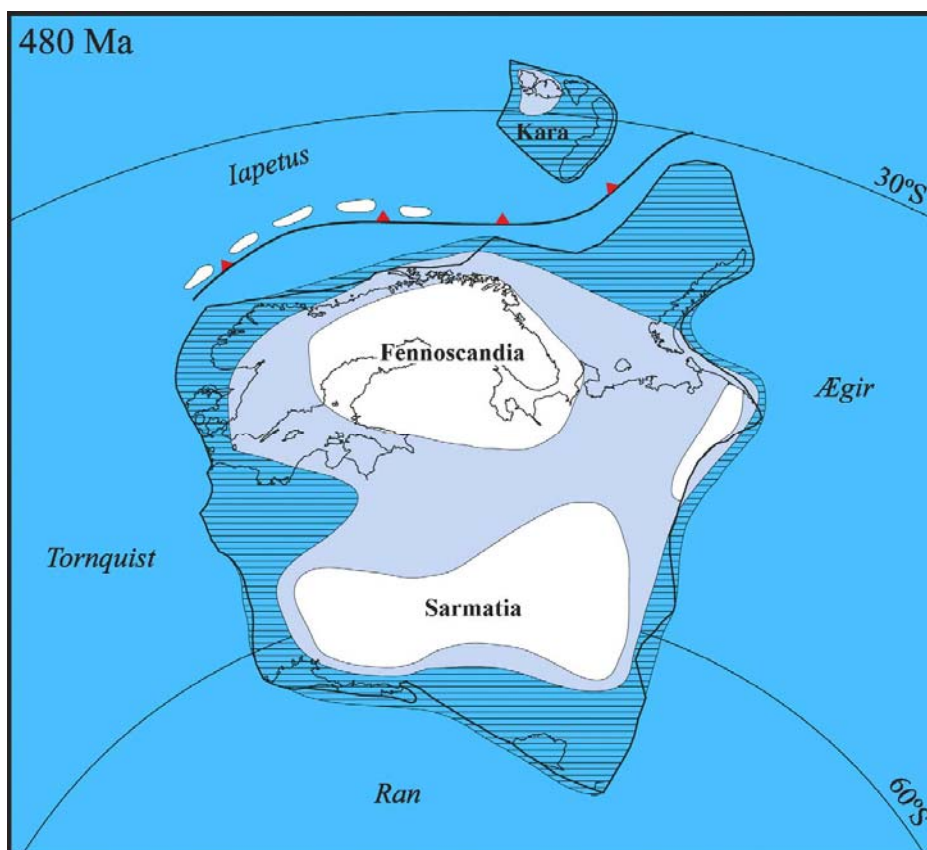




Joonis 2. GA-di geokeemilised tsoonid Pukkonen ja Rammo (1992) järgi.

### 1.3 Paleogeograafia

Graptoliitargilliidi moodustanud meremudad settisid Ordoviitsiumi alguses Tremadoci ajastul (488,3 – 478,6 miljonit aastat tagasi). Eesti ala kuulus sel ajal Baltika ürgmandri koosseisu (Joonis 3). Viimane hõlmas tänapäeva Skandinaavia, Läänemere, Baltimaad, Kirde-Poola ja kogu Ida-Euroopa lausmaa kuni Uurali ja Kaukasuse mäestikuni. Perioodil Kambriumist Vara-Ordoviitsiumini asus Baltika lõunapoolkera 30nda ja 60nda laiuskraadi vahel. Sel ajavahemikul oli kontinendi lateraalne triiv väga aeglane, kuid 30 miljoni aasta jooksul pöördus ürgmanner umbes 120 kraadi võrra. Enamus Baltika kontinendist oli toona kaetud šelfimeriga. Ordoviitsiumi algul paiknes Eesti ala kontinendi lääneosas, Balti Basseini madalaveelises rannikulähedases vööndis, jäädes maismaalise kulutusala (Fennoskandia kilbi) edelaserva. Lähim tektooniliselt aktiivne piirkond, Iapetuse ookeani subduktsiooni - saarkaarte vööndi näol, jäi GA tekkealalt kaugale kirdesse. Kambrium-Ordoviitium perioodil iseloomustasid Balti Basseini oletatavalt suured veetaseme kõikumised, mille ulatus võis küündida 150-ne meetrini. Arvatakse, et põhjuseks olid põhiliselt tektoonilised faktorid ja maailmamere taseme kõikumine (Anderson et al., 1985; Berry, 2010; Cocks ja Torsvik, 2005). Orgaanikarikaste mudade kuhjumine Balti Basseinis toimus transgresiooni tingimustes. Settimistingimused olid enamasti anaeroobsed, esinesid sesoonsed muutused ja kohati suurenes terrigeense materjali (aleuriitse) sissekanne. Setete kuhjumiskiirus olid keskmiselt siiski väga aeglane. Skandinaavia Kambriumi mustade kiltade keskmiste akumulatsioonikiiruste hinnangud kõiguvad paarist kuni kümnekonna millimeetrini tuhande aasta kohta (Thickpenny, 1987; Schovsbo, 2001). Settekeskkonda mõjutasid merevee tõusuhoovused, mis kandsid mandrilavale toitaineterikast vett soodustades seega bioproduktiooni ja orgaanika kuhjumist setetes.



Joonis 3. Baltika kontinendi paiknemine Vara-Ordoviitsiumis 480 miljon aastat tagasi (Cocks ja Torsvik, 2005).

#### 1.4 Mustad kildad mujal maailmas ja metallidega rikastumine

Mustad kildad on levinud üle kogu maailma ja läbi erinevate aegkondade alates Paleoproterosoikumist. Kuulsamad ja kõige uuritumad on Põhja-Ameerikas levivad kildad (Vinini- ja Phi Kappa formatsioonid, Chattanooga kilt), Skandinaavia Kambrium-Ordoviitsiumi kildad/argilliidid, Lõuna-Šoti mägismaa Moffat'i kiltade formatsioon, Lõuna-Hiina, Kesk-Euroopa (Poola Kupferschiefer -Tšehhi-Saksamaa), Jordaania ja Maroko kildad (Berry, 2010).

Põhja-Eestis leviv GA (Joonis 1) kuulub ulatuslikku Kambrium-Ordoviitsiumi mustade kiltade formatsiooni, mis ulatuvad laikudena Ida-Venemaalt Onega järvest kuni Norra Jüüti poolsaareni läänes. GA moodustab ülemise osa ulatuslikust Skandinaavia Kambriumi-Ordoviitsiumi mustade kiltade formatsioonist (Petersell, 1997). Rootsis on seda tüüpi kivimid tuntud „Alunskiffer“ (inglise keeles: Alum Shale) nime all, mille eestikeelse vaste on „maarjaskilt“. Skandinaavias on valdavalt tegemist Kesk-Kambriumi kuni Alam-Ordoviitsiumi aegsete setetega, mis on suurenenud orgaanilise aine ja mikroelementide (U, V, Mo) sisaldusega (Andersson et al., 1985).

Maaailma metallirikaste mustade kiltade metalliassotsioonid ja kiltade esinemisega seotud geoloogilised situatsioonid varieeruvad suuresti. Mustades kiltade kõrgeimad mikrokomponentide sisalduste selgitamiseks on välja pakutud rida erinevaid rikastumismehhanisme ja metallide lähteallikaid. Valdavalt oletatakse, et nende mudade rikastumisprotsess on olnud süngeneetiline, st samaaegne sette kuhjumisega ning seotud orgaanika-metallikomplekside tekkega orgaanilise aine lagunemisel hapnikuvaestes - anaeroobsetes põhjamudades ning intensiivse sulfaadi redutseerumisega neis keskkondades (Tourtelot, 1979).

Rikastumist ja metallide päritolu on seostatud:

- orgaanikarikaste mudade aeglase kuhjumisega hapnikuvaestes tingimustes ja orgaanika-metallikomplekside tekkega normaalkoostisega mereveest (näiteks Brumsack, 2006);
- lokaalsete hüdrotermide tungimisega settebasseini või regionaalse hüdrotermalse aktiivsusega (näiteks Petersell et al., 1987; Lott et al., 1999);
- toitainetest ja mikrokomponentidest rikastunud ookeani tõusuhoovuste tungimisega mandrilavale (näiteks Lehmann et al., 2007).

Lisaks on mustades kiltades leiduvaid kõrgeid sisaldusi seostatud ka vulkaanilise aktiivsuse ja vulkaanilise tuha kuhjumisega settebasseinis ning kulutusala geokeemilise koostisega (graniitsete kivimite erosiooniga) (Tourtelot, 1979). Kriitiline roll mustade kiltade tekkel ja süngeneetilisel metallide fikseerumisel põhjasetetes on arvatavalt olnud mikroobidel, sh sulfaate redutseerivatel bakteritel (Algeo ja Maynard, 2004).

## **2. MATERJAL JA METOODIKA**

### **2.1 Materjal**

GA mikrokomponentide vertikaalse variatiivsuse ja geneesi selgitamiseks rakendati käesoleva töös GA läbilõike detailproovimist 2 cm intervallide kaupa ning geokeemilisi-mineraloogilisi kompleksuuringuid. Taolise detailsusega uuring on Eesti GA läbilõigete puhul esmakordne ning ka maailma mustade kiltade uuringute seas leidub vaid üksikuid töid mis käsitlevad mikrokomponentide vertikaalmuutlikkust sarnasel tasemel (näiteks Hild ja Brumsack, 1998). Lisaks ei sisalda olemasolevad andmestikud reeglina kvantitatiivse mineraloogia andmeid. Töös on kasutatud Eesti Energia tellimusel Suur-Pakri saarel tehtud kahe puuraugu puursüdamikke (Joonis 4), milles kildaläbilõigete paksus on ligi 4,6 – 5,5 m. Tüüpiliselt Türisalu kihistu, Tabasalu kihistiku läbilõigetele (Heinsalu, 1997) on sealne GA kompleks (makro)litoloogiliselt suhteliselt homogeenne. Uuritud läbilõiked jäävad Pukkoneni (1989) poolt eraldatud muutliku metallide sisaldusega GA läänetsooni ja metallidevaese keskmise geokeemilise tsooni piirimaile. GA proovid valmistati autori poolt ette ja analüüsiti Suur-Pakri saarel puuritud puursüdamikust (SP2) lisaks kasutati andmeanalüüsil võrdlusmaterjalina varem sarnase meetoodika alusel analüüsitud teise puursüdamiku (SP3) andmeid. SP2 oli uuritud GA läbilõike paksuseks 5,66 m, SP3 puhul 4,79 m. Uuritud läbilõigete puhul on tegemist hästi säilinud murenemata/porsumata materjaliga. Puursüdamik lõigati pikuti pooleks ja üks pooltest tehti omakorda pooleks. Seejärel lõigati saadud veerandist 2 cm (+/- 0,5 cm) intervalliga lõigud. Eraldatud lõigud homogeniseeriti litterveskis (Rocklabs, Bench Top Rig Mill, Whisper'i seeria), seejuures kasutati valimatut ühtlustamist ehk jahvatamisse läks kogu lõigu materjal, sh aleuriidi vahekihikesed ja sulfiidiagregaadid. Litterveski on wolframkarbiidist (WC) tööelementidega, mis lisab proovidele kõrgele wolframi sisaldusele. Veerand puursüdamikust asetati visuaalseks vaatluseks spetsiaalsesse kasti (Joonis 4). Pool puursüdamikust säilis algsel kujul võimaldamaks täiendavaid uuringuid.

Kokku analüüsiti 191 proovi geokeemilist (makro- ja mikrokomponendid) ja mineraalkoostist. Proovivalim sisaldas lisaks GA proovidele ka kompleksi vahetus lasumis ja lamamis olevaid (püriidistunud/sulfiidseid) aleuriidikihte.



Joonis 4. Puursüdamikud SP3 ja SP2.

## 2.2 Metoodika

XRF ehk röntgenflouresents analüüs viidi läbi Tallinna Tehnika Ülikooli Geoloogia Instituudis (TTÜ GI). Geokeemilise koostise määramiseks valmistati eelnevalt homogeniseeritud GA pulbrist tabletid, mis mõõdeti lainepikkus-dispersiivse röntgenflouresents spektromeeteriga (WDXRF) Bruker S4 pioneer. Aparaadis töötab roodium anood võimsusega 3 kW. Raskemate elemendid (alates K) määrati sintsilatsioonidetektoriga ja mõõtmiseks kasutati LiF kristalli. Kergemad elemendid määrati gaasivoolu detektoriga. Al, Si, P, S, Cl mõõdeti PET kristalliga ja Fe, Na, Mg XS-55 kristalliga. Referentsmaterjalina mõõdeti regulaarselt ka Türisalu kihistu orgaanikarikka GA ES-2 standardit (Kiipli et al., 2000). Mõõtmistulemused interpreteeriti tootja standart tarkvaraga Bruker Multi-res.

XRD ehk röntgendifraktomeeter analüüs viidi läbi Tartu Ülikooli Geoloogia osakonnas. Mineraloogilise koostise määramiseks valmistati proovidest terasalustele orienteerimata pulberpreparaadid, mis mõõdeti difraktomeetriga Bruker D8 Advance kasutades Ni-filtreeritud CuK $\alpha$  kiirgust. Digitaalselt registreeritud difraktogrammide mõõdeti vahemikus 3 – 70 °2 $\theta$  sammuga 0.0068 °2 $\theta$  ja loendusajaga 5 sekundit. Digitaalsed difraktogrammide interpreteeriti Rietveld analüüsi tarkvaraga Siroquant, millega mõõdeti mineraalide kvantitatiivsed sisaldused.

SP2 puursüdamiku 191-st proovist määrati XRF analüüsiga 12 makrokomponendi (ka Cl ja S) väärtused massiprotsentides ja 26 mikrokomponendi sisaldused ppm-ides. Kõikidest proovidest määrati ka laboratoorne kuumutuskadu temperatuuridel 500 °C (LOI 500) ja 920 °C (LOI 920). XRD analüüsiga tuvastati SP2 puursüdamikust 17-ne mineraali sisaldused.

SP3 puursüdamiku materjalist on eelnevalt TTÜ GI-s määratud XRF analüüsiga 183-e proovi geokeemiline koostis.

## 2.3 Statistiline andmetöötlus

Saadud geokeemilise ja mineraloogilise andmestiku seoste ja variatiivsuse kirjeldamiseks kasutati nii kahe- kui ka mitmemõõtmelist statistilist analüüsi. Mitmemõõtmelise statistilise meetodite näiteks klaster- ja peakomponentanalüüsi on rakendatud metallirikaste mustade kiltade metalliparageneeside iseloomustamiseks (Armands, 1972) ja rikastumisprotsesside uuringuteks, metallimaardlate otsinguks kui ka geokeemiliseks kaardistamiseks (Grunsky, 2010). Erinevad mitmemõõtmelised statistilised meetodid lubavad efektiivselt kirjeldada geokeemiliste või mineraloogiliste andmemassiivides eksisteerivaid struktuure ja kombineerituna visualiseerivate

graafikute, diagrammide ja kaartidega muuta neid struktuure lihtsalt hoomatavaks, hõlbustades nii komplekssete andmete interpreteerimist (Grunsky, 2010).

Käesolevas töös kasutati statistiliseks andmetöötluseks vabatarkvaralist statistikaprogrammi R koos viimase lisamoodulitega „Rcmdr“ (FactoMineR) ja „compositions“ (Lê et al., 2008; Boogaart ja Tolosana-Delgado, 2006). Esimene neist moodulitest pakub graafilist kasutajaliidest R-keskkonna jaoks ning mitmeid mitmemõõtmelise analüüsi meetodeid. Teine moodulitest on spetsiaalselt geokeemilise koostis andmestiku uuringute jaoks välja töötatud ja sisaldab erinevate analüüsimeetodite kõrval algandmete teisendus- ja asendusfunktsioone. Grunsky (2010) toob välja rea probleeme (ja lahendusi), mida tuleb arvestada geokeemiliste analüüside tulemuste statistilisel analüüsil: 1) avastamispiirist allapoole jäävad elementide sisalduste väärtused, 2) puuduvad väärtused, 3) normaaljaotustest erinevad jaotused, 4) koostisandmete konstantse summa probleem. Viimane nimetatud probleem tähendab, et sisaldusandmete relatiivse esitamisviisi (muutuja väärtus näitab proportsiooni tervikust näiteks ppm-des või massiprotsentides) tõttu on muutujate summa taolistes valmites konstantsed ning muutujad seetõttu omavahel sõltuvad (Aitchison, 1999). Taoline sõltuvus põhjustab suuremal või vähemal määral kunstlikke kovariatsioone ning võib samas varjutada kivimis või settes olemasolevat olulist muutlikkust. Seetõttu loetakse sisaldusandmete teisendamist tihti kriitiliseks eelduseks kahe ja mitmemõõtmelise statistilise analüüsi rakendamisel geokeemilisele andmestikule.

SP2 ja SP3 andmestiku puhul jäeti statistilisest analüüsist välja muutujad, millede puhul arvutatud avastamispiirist väiksemaid väärtusi oli koguvalimis rohkem kui 40%. Ülejäänud muutujate puhul asendati taolised väärtused 2/3 arvutatud tegelikust avastuspiirist. Sisalduste „avamiseks“ on käesolevas töös kasutatud teisendamist kesendatud logaritm-suheteks (*centred logratio transformation*) (Aitchison, 1999), mille puhul algsed sisaldused on jagatud proovide kõikide muutujate geomeetrilise keskmisega. Statistilisel andmeanalüüsil käsitleti paralleelselt algandmeid ja teisendatud andmeid ning viimaseid eelistati tulemuste esitamisel/interpreteerimisel juhul kui ilmnes märgatav lahknemine analüüsitulemites.

Esmaseks statistiliseks uuringuks kasutati kahe puuraugu kõikide proovide põhjal tehtud valimit, mis koosneb 374-st proovist ning sisaldas ka piiratud arvu GA vahetu lasumi ja lamami proove. Kasutati mõlema läbilõike XRF analüüsi ja ühe puuraugu (SP2) kvantitatiivse mineraloogia tulemusi. Lisades tabelis 8 on toodud korrelatsioonimaatriks, põhikomponentanalüüs on näidatud joonistel 9 ja 10 ning peakomponentide hierarhiline klasterdamine joonisel 11.

Detailsemaks graptoliitargilliidi mikrokomponentide koosluse analüüsiks on kasutatud ainult puuraugu SP2 andmeid. Valim 2 koosneb 176-st proovist, millega kirjeldatakse u 5,5 m paksust homogeenset orgaanikarikast GA. Proovide valikul jäeti välja lamami ja lasumi proovid ja proovid milles püriidisisaldus  $\geq 10$  massiprotsenti. Kasutatud on XRF-i ja XRD analüüsi andmeid. Edasise teadustöö huvides viidatud andmeid töös ei avaldata. Nendest moodustatud valimite põhjal tehti programmis R peakomponentanalüüs (Joonised 12 ja 13), peakomponentide hierarhiline klasterdamine (Joonis 14) ja hajuvusdiagrammide maatriks (Joonis 15).

### 2.3.1 Peakomponentanalüüs (PCA)

Peakomponentanalüüs on faktoranalüüsi levinuim erijuht, mis on suunatud valimi koguvariatiivsuse kirjeldamisele. Peakomponentanalüüsi eesmärgiks on leida algsete tunnuste põhjal (näiteks elementsisalduste) uued kunstlikud lineaarkombinatsioonid, mis kirjeldaksid võimalikult hästi ära algseis tunnustes sisalduva info. Kivimi või sette keemilise koostise peakomponentanalüüs on tõhus vahend selgitamiseks geneetilisi seoseid uuritavas materjalis ja uurimaks võimalikke geneesi mõjutanud keskkonnafaktoreid (Grunsky, 2010). Peakomponentanalüüs moodustab lineaarkombinatsioonid nii, et esimene peakomponent kirjeldaks ära võimalikult suure osa kõigi algsete tunnuste (näiteks kõigi proovides tuvastatud mikroelementide) variatiivsusest, teine võimalikult suure osa alles jäänud variatiivsusest jne. Kuna reeglina algsed tunnused analüüsi eel standardiseeritakse, siis on nende dispersioon võrdne ühega ja sestap omavad üksiktunnustest suuremat kirjeldusvõimet vaid faktorid, millele vastav omaväärtus (*eigenvalue*)  $> 1$ . Omaväärtus näitab faktori poolt kirjeldavat varieeruvust ja selle osa koguvarieeruvusest.

Kirjeldamiseks seoseid uute vektorite ja algmuutuja, näiteks mikrokomponendi sisalduse, vahel leitakse korrelatsiooni-kordajaid algsete tunnuste ja moodustatud faktorite vahel.

### 2.3.2 Hierarhiline klasteranalüüs (HC)

Klasteranalüüsi eesmärgiks on kas tunnuste või uuritavate objektide rühmitamine. Hierarhiline klasteranalüüs põhineb väga lihtsal algoritmil: samm-sammult hakatakse omavahel kokku panema kõige sarnasemaid objekte. Näiteks, kui leidub kaks täpselt ühesuguste tulemustega objekti, siis liidetakse nad esimesel sammul üheks klastriks, peale seda võrreldakse kõiki üksikobjekte ja juba tekkinud klastreid ja liidetakse jälle kõige sarnasemad omavahel jne. Graafiliselt väljendatakse tunnuste omavahelisi suhteid dendrogrammil (Grunsky, 2010).



### **3. TULEMUSED JA ARUTELU**

#### **3.1 GA elementkoostis**

##### **3.1.1 Makrokomponendid**

Uuritud GA läbilõiked on makrokomponentide koostise poolest suhteliselt homogeensed.

Kõikide toodud elementide/komponentide keskmiste väärtuste arvutamisel on välja jäetud kõrge sulfiidi sisaldusega proovid. Puuraugu SP2 GA makroelementide keskmised sisaldused massiprotsentides: ülekaalukalt domineerib  $\text{SiO}_2$  – 49,8%, järgnevad  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 12,9%,  $\text{K}_2\text{O}$  – 7,8%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  total – 5,3%, S – 2,8%,  $\text{MgO}$  – 1,2%,  $\text{TiO}_2$  – 0,8%,  $\text{CaO}$  – 0,2%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,14%,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0,07%,  $\text{MnO}$  – 0,02%,  $\text{Cl}$  – 0,01% ja keskmine kuumutuskadu 500°C juures LOI 500 – 20,6%. Madal karbonaatide sisaldus GA lubab kuumutuskadu (LOI) käsitleda proovide orgaanikasisalduse hinnanguks.

Puuraugu SP3 makroelementide keskmised sisaldused massiprotsentides: kõige rohkem esineb  $\text{SiO}_2$  – 50,4%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 13,2%,  $\text{K}_2\text{O}$  – 7,7%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  total – 5,1%, S – 2,5%,  $\text{MgO}$  – 1,2%,  $\text{TiO}_2$  – 0,7%,  $\text{CaO}$  – 0,3%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,16%,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0,07%,  $\text{MnO}$  – 0,02%,  $\text{Cl}$  – 0,01% ja keskmine kuumutuskadu 500°C juures LOI 500 – 21,2%.

Väävel ja orgaaniline aines on vertikaalläbilõigetel jagunenud enam-vähem ühtlaselt (Joonised 5 ja 6). Makrokomponentide analüüsi tulemused on kooskõlas GA varasemate uuringutega näidates, et võrreldes tüüpiliste savikivimite ja maailma teiste mustade kiltadega, sh Skandinaavia Kambriumi maarjaskiltadega (Schovsbo, 2003), erineb GA koostis väikese  $\text{Na}_2\text{O}$  ja suurenenud  $\text{K}_2\text{O}$  sisalduse osas (Tabel 2). Ühtlasi on iseloomulik madal  $\text{CaO}$  ja  $\text{P}_2\text{O}_5$  sisaldus.

##### **3.1.2 Mikrokomponendid**

SP2 - Mikroelementidest on kõige kõrgem keskmine sisaldus vanaadiumil (V) 1100,8 ppm. Tsingi keskmine sisaldus (Zn) – 487,5 ppm, baariumi (Ba) – 399,9 ppm, nikkel (Ni) – 168 ppm, molübdeen (Mo) – 150,6 ppm, tsirkoon (Zr) – 138,1 ppm, rubiidium (Rb) – 125,2 ppm, vask (Cu) – 123,9 ppm, uraan (U) – 114,3 ppm ja plii (Pb) – 113 ppm.

SP3 - Mikroelementidest on kõige kõrgem keskmine sisaldus vanaadiumil (V) 1097 ppm. Tsingi keskmine sisaldus (Zn) – 288,7 ppm, baariumi (Ba) – 383,1 ppm, nikkel (Ni) – 174 ppm, molübdeen (Mo) – 156,3 ppm, tsirkoon (Zr) – 136,2 ppm, rubiidium (Rb) – 123,4 ppm, vask (Cu) – 120,3 ppm, uraan (U) – 118,2 ppm ja plii (Pb) – 102,7 ppm. Mõlema uuritud läbilõike As, Co, Cr, Ga, La, Nb, Sr, Th, W, Y keskmised sisaldused jäävad alla 100 ppm-i. Cd, Ce, La, Nd,

Sc, Se ja Th puhul leiti XRF analüüsil avastamispiirist kõrgemaid väärtusi vähem kui poolte uuritud proovide puhul. Leitud keskmised väärtused kinnitavad ootuspäraselt mikrokomponentide sisalduste kattuvust kahe lähestikku paikneva GA läbilõike vahel.

Keemiliste elementide (ja orgaanilise aine) omavaheliste suhete esmaseks hindamiseks tehti makro- ja mikroelementide algandmete põhjal korrelatsioonimaatriksis kahe läbilõike GA koguvalimi (ilma sulfiidsete proovideta) jaoks (Tabel 4). Korrelatsioonimaatriksis on toodud paarikaupa leitud korrelatsioonikordajad, mille tõlgendamisel võeti arvesse ainult keskmisi või tugevaid positiivseid ja negatiivseid seoseid.

Joonised 5 – 7 esitavad kahe läbilõike mikroelementide (U, V, Mo, Pb, Zn, Ni) vertikaalsed levikuprofiile. Kõige ebaühtlasemalt on läbilõigetes jaotunud Zn. Ülemises osas jäävad sisaldused keskmiselt 140 ppm-i kanti, alumises osas tõusevad kohati aga üle 2000 ppm-i. Puuraugus SP3 on Zn läbilõike ulatuses rohkem anomaalselt kõrgema sisaldusega vahemikke, kui SP2-es kus suured sisaldused on selgelt jaotunud kahele tasemele. Samas on SP2-es tšingi keskmine sisaldus ja maksimaalne väärtus üle kahe korra suuremad kui SP3-es (SP3-es 13 665 ppm-i; SP2-es 32 314 ppm-i). Zn levikumuster kattub suuresti Cd omaga, mida iseloomustab ka nendevaheline tugev positiivne korrelatsioon.

V sisaldused on mõlemas läbilõikes väga kõrged, suurenedes alumise osa suunas (kuni 1519 ppm-i SP2-es). Proovides kus on keskmisest madalam V sisaldus võib täheldada kõrgemat Mo sisaldust ( $r=0,45$ ). V vertikaalprofiilide puhul ilmneb hea kattuvus LOI levikuga läbilõigetes, viidates metalli seotusele orgaanilise ainesega.

Kahe läbilõike keskmine Mo sisaldus on 153,5 ppm-i. Keskmistest suuremad väärtused esinevad nii ülemises kui ka alumises osas olles seal seotud sulfiidsemate kihtide lähedusesse. Kogu profiili ulatuses on jälgitav sisalduse suurenemise trend sügavuse suunas, kus keskmised sisaldused tõusevad üle 154 ppm-i (kuni 588 ppm-i SP3-es).

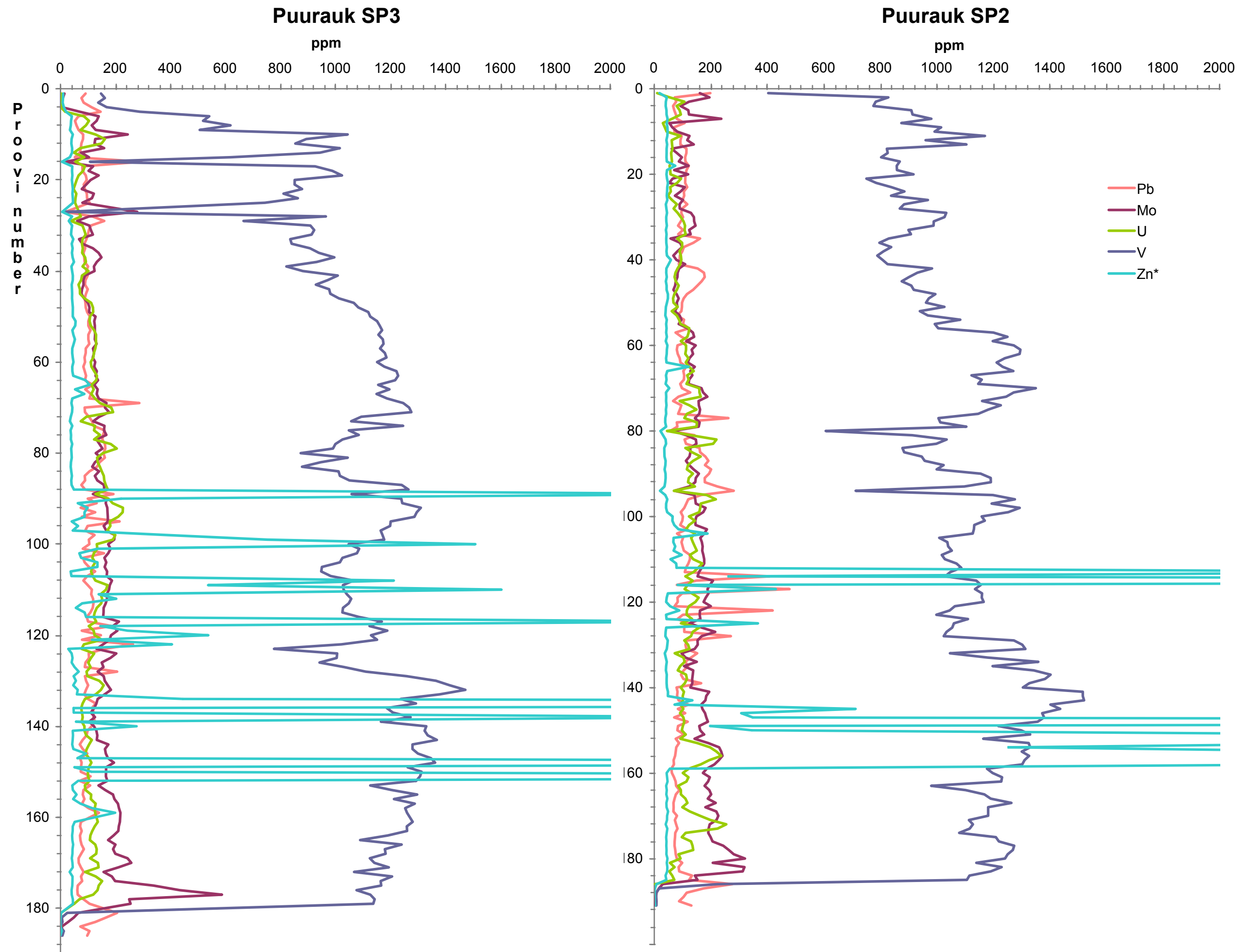
Keskmine U sisaldus kahes puuraugus on 116,3 ppm-i. Keskmisest kõrgema sisaldusega tasemed esinevad läbilõigete keskmises ja alumises osas (kuni 256 ppm-i SP2-s). U puhul ilmneb korrelatsioonimaatriksi põhjal positiivne korrelatsioon Mo-ga ja nõrgalt orgaanilise aine sisaldusega.

Pb keskmine sisaldus kahe läbilõike põhjal on 108 ppm-i. Suuremad ja maksimaalsed sisaldused esinevad läbilõigete keskosas (kuni 480 ppm-i SP2-es).

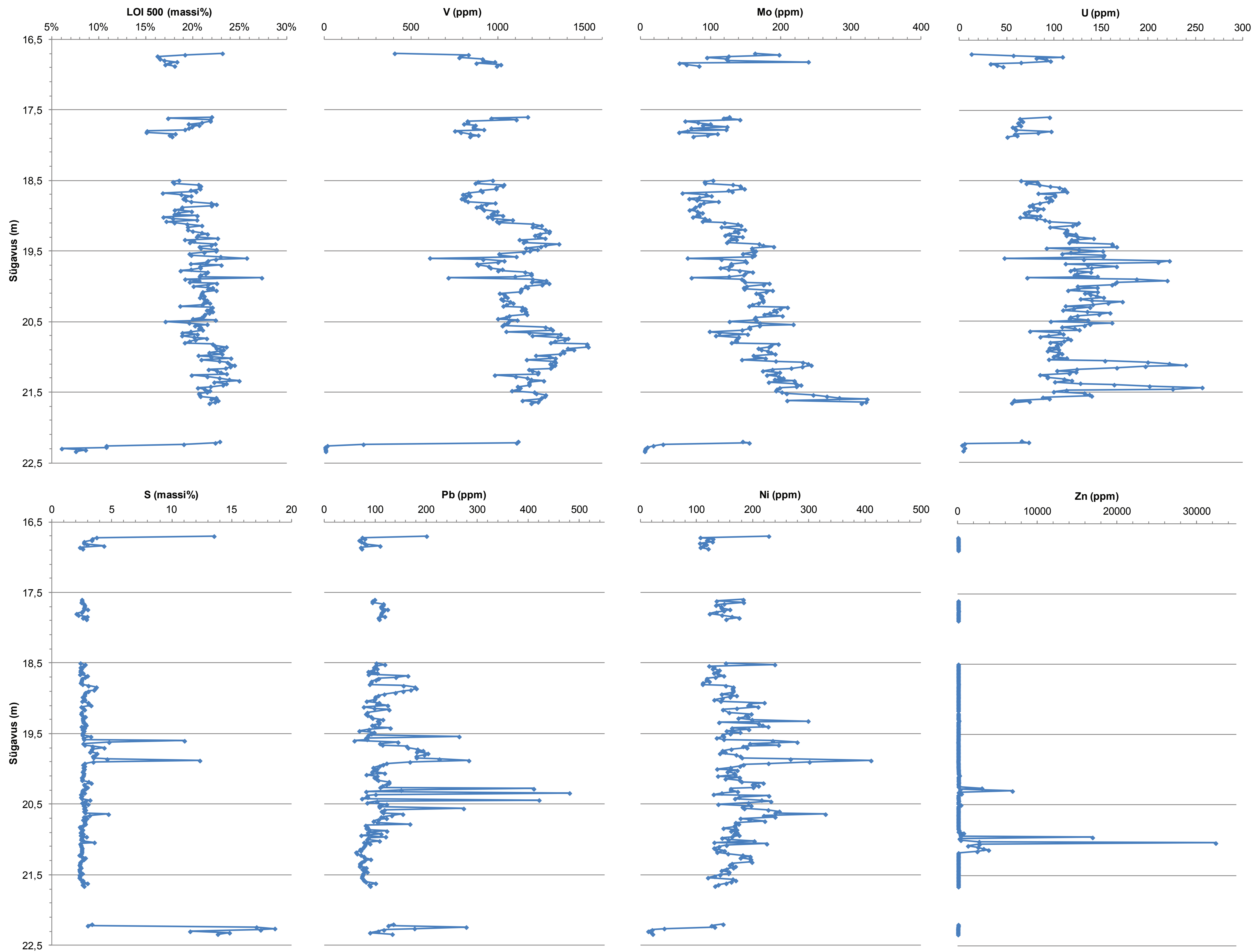
Mikroelementide jaotuvuse märkimisväärne muutlikkus GA läbilõigetel ilmneb selgemini joonistel 6 ja 7. Nende puhul on vertikaaltelje konstrueerimiseks kasutatud tegelikke proovimissügavusi tänu millele on jälgitavad ka puuduvad GA läbilõigete vahemikud. Eraldi gruppideks on välja toodud redoks-tundlike elementide Mo, U, V jaotus kõrvutatuna kuumutuskaoga. Redoks-tundlikud elementide jaotumine ja vaesustumine/rikastumine sõltub keskkonna oksüdatiivsusest. Need elemendid esinevad erinevates oksüdatsiooniastmes ning moodustavad aeroobses keskkonnas hästilahustuvaid ühendeid, kuid anaeroobses keskkonnas esinevad raskestilahustuvate ühenditena so kontsentreeruvad. Nende mikroelementide üldine positiivne korrelatsioon kuumutuskaoga (orgaanikasisaldusega) näitab metallide tõenäolist seotust orgaanika-metalli kompleksidesse mida on loetud tüüpilisteks Mo, U ja V kandjateks nii GA kui ka teiste mustade kiltade puhul (näiteks Pukkonen ja Rammo, 1992; Algeo ja Maynard, 2004). Redoks-tundlike ning hapnikurikas merekeskkonnas konservatiivselt käituvate elementide rikastumine setetes on võimalik ainult anaeroobsete põhjasete olemasolul (Chester, 2003).

Teise mikroelementide rühmana välja toodud GA tüüpilised kalkofiilsed elemendid Pb, Ni ja Zn, mis reeglina esinevad anaeroobsetes setetes sulfiide koostises, kuid nende puhul ei eristu üheselt interpreteeritavaid trende. Kalkofiilsete elementide hulka kuuluvaks loetakse ka Mo, mille anomaalselt kõrgeid sisaldused GA näitavad ruumilist seotust sulfiidistunud tasemetega, viidates seega võimalikule esmasele rikastumisele labiilsete sulfiidide koostises (Algeo ja Maynard, 2004). Võrreldes kahe, lähestikku paikneva kildaläbilõike mikroelementide levikut üldjoontes (Joonis 8) ilmneb vertikaalsetes elementprofiilides väiksem (näiteks Zn) või suurem sarnasus (näiteks Mo, V). Detailides on mikroelementide kahe läbilõike profiilid aga märgatavalt erinevad, nii näiteks ei kattu tihti anomaalselt kõrgete sisalduste tasemed.

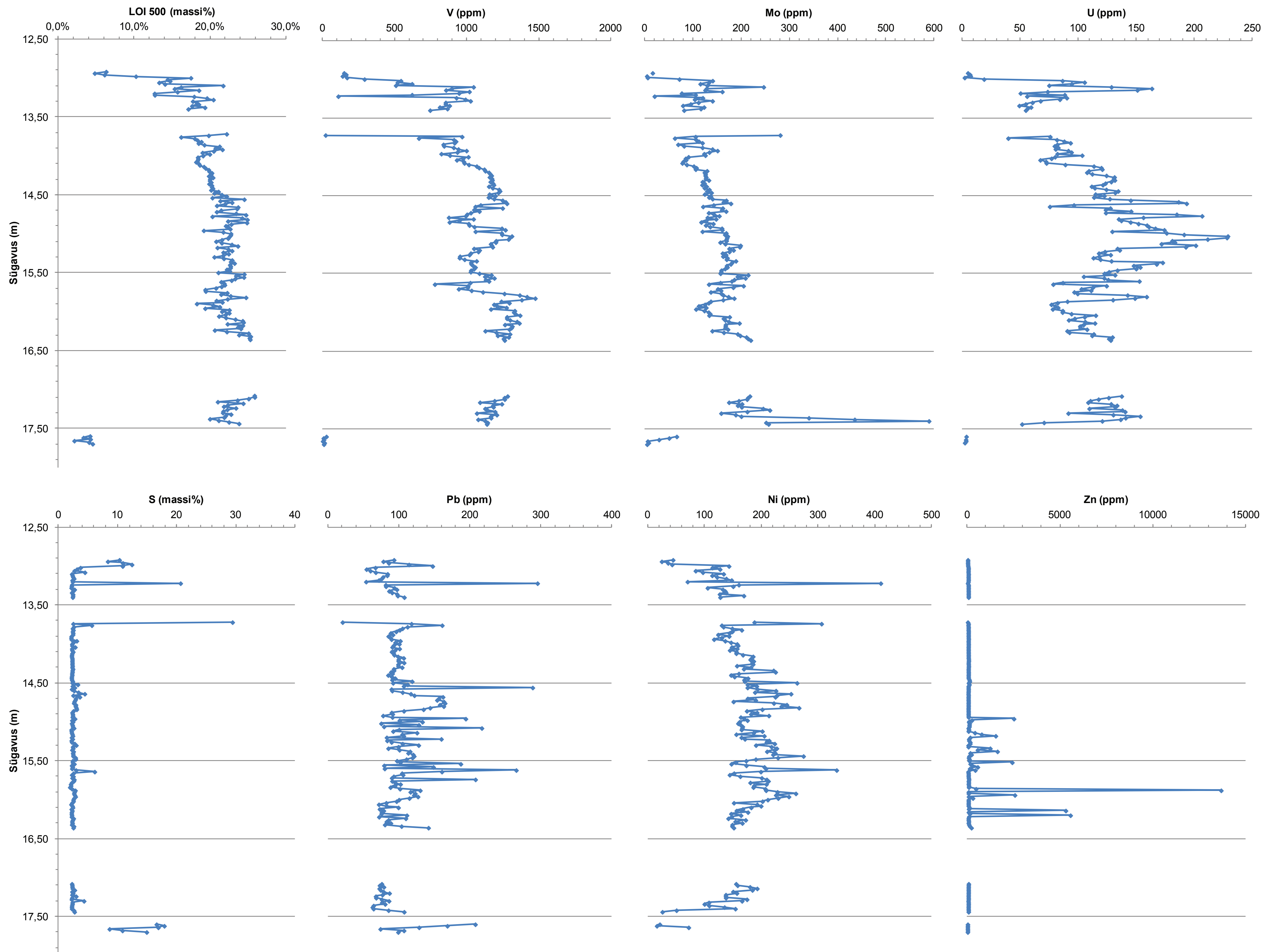
Võrreldes teiste maailma mustade kiltade (Gromet et al., 1984; Vine ja Touterlot, 1970) kompilatsioonide mikroelementide sisaldusega on Suur-Pakri GA-s kõrgendatud U, V, Mo, Pb ja Ni sisaldused (Tabel 2).



Joonis 5. Mikroelementide U, V, Mo, Pb ja Zn vertikaalprofiil proovi numbritega. \*Zn sisaldused on taandatud 2000-le ppm.



Joonis 6. Puuraugu SP2 orgaanilise aine, S ja mikrokomponentide (Mo, U, V, Pb, Ni ja Zn) vertikaaljaotuvus tegelike proovimissügavustega.



Joonis 7. Puuraugu SP2 orgaanilise aine, S ja mikrokomponentide (Mo, U, V, Pb, Ni ja Zn) vertikaaljaotuvus tegelike proovimisügavustega.

### 3.2 GA mineraloogia

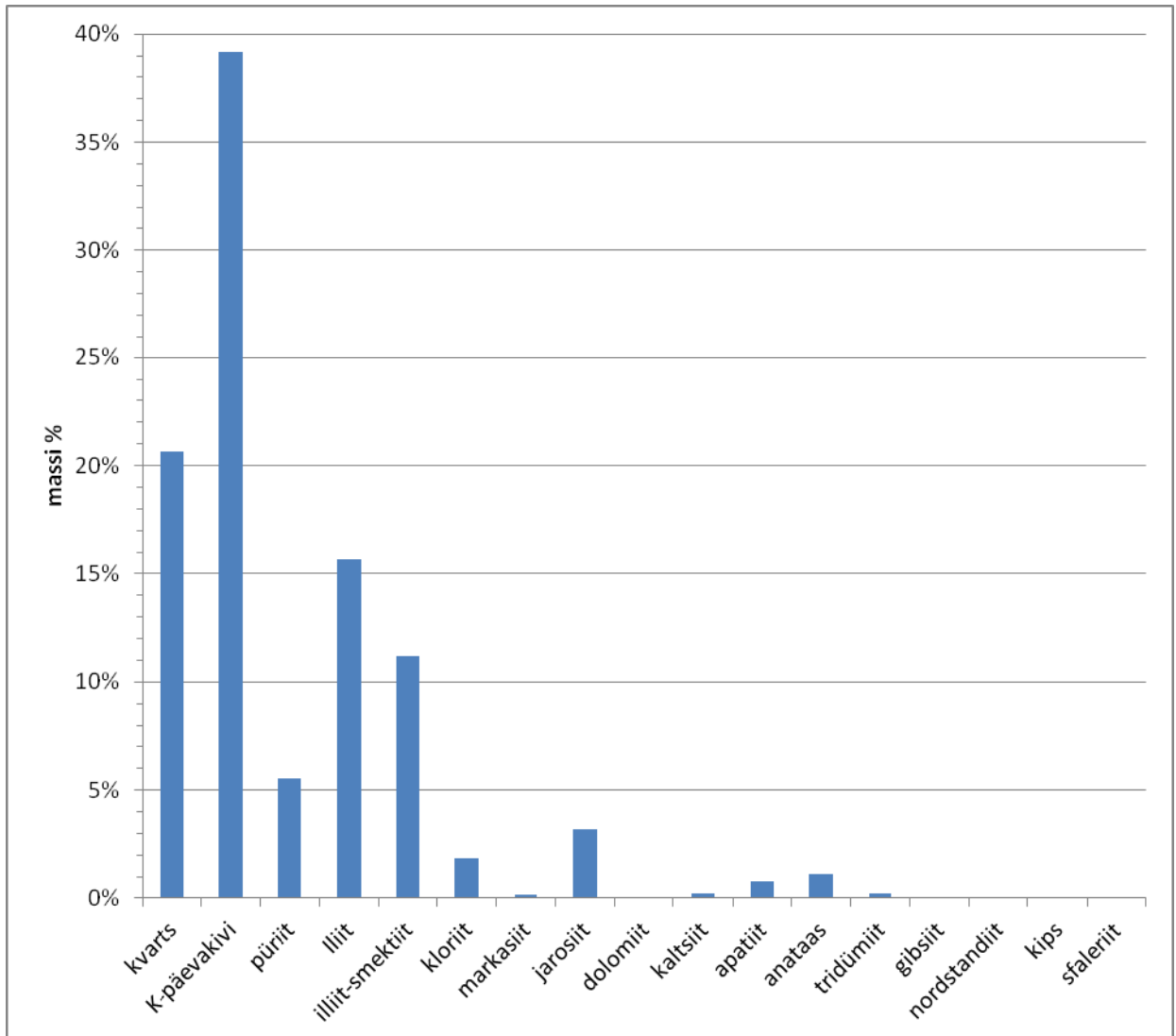
XRD analüüsi põhjal sisaldab uuritud GA läbilõike järgmisi mineraale: kvarts, K-päevakivi, kloriit, illiit, illiit-smektiit, apatiit, kaltsiit, dolomiit, anataas, püriit, markasiit, kips, jarosiit, tridümiid, nordstandiit, gipsiit ja sfaleriit. Põhilise osa GA-di koostisest moodustavad silikaatide klassi kuulvad mineraalid eesotsas K-päevakiviga, mille läbilõike keskmine 39,2 massi%. K-päevakivide uuringud Eesti GA läbilõigetel sealhulgas ka lähedal paiknevates Pakri ps GA-st (Loog et al., 2001; Toivo Kallaste pers. komm.) lubavad oletada, et proovides tuvastatud K-päevakivi on valdavalt autigeense päritoluga. K-päevakivi domineerimine kivimis selgitab K kõrgeid sisaldusi GA-s, kuid selle geneetiline taust on jäänud halvasti mõistetuks. Kõrge K-päevakivide sisalduse poolest sarnaneb uuritud läbilõike Tallinna ümbruse (keskmise tsooni) suhteliselt metallivaestele GA erimitele. Ülejäänud põhilisteks kivimitmoodustavateks mineraalideks on kihtsilikaatide hulka kuuluvad savi/vilgu mineraalid illiit (15,7 massi%) ja illiit-smektiit (11,2 massi%) ning kvarts, mille keskmine sisaldus on 20,7 massi%. Sulfiididest on kõrgeima sisaldusega püriit (5,6 massi%).

Toetudes SP2 läbilõike esmasel litoloogilisel kirjeldamisel saadud informatsioonile ning eelnevatele GA uuringutele võib oletada, et keskmise ja keskmistest madalama püriidi sisaldustega GA proovides esineb püriit eelkõige hajusalt peenkristalsena. Keskmistest märgatavalt kõrgemad väärtused on seotud GA ja selle peenete aleuriitsete vahekihtide sulfiidistunud tasemetega. Ühtlasi on püriidi ja teiste sulfiidide sisaldused kõrged GA lasumi ja lamami aleuroliitsetes kihtides. Püriidi kõrval esineb SP2 proovides ka vähesel määral markasiiti.

Tähelepanuväärne on sfaleriidi esinemismuster, mis langeb kokku eelnevalt täheldatud Zn anomaalselt kõrgete väärtustega SP2 alumise poole GA proovides. Sfaleriit esineb neis kõrgendatud sisaldusega proovides ebaühtlase levikuga suurte kristallidena ja on oletatavalt hilisdiageneetilise tekkega. Kõrgendatud Zn sisaldused ei pruugi seega üheselt kajastada Zn jaotust algsetes meremudades ning võib olla seotud hilisema diageneetilise ümberjaotumisega.

Tüüpiliselt GA-le on SP2 karbonaatide dolomiidi ja kaltsiidi sisaldused ühtlaselt väga madalad. Madal on ka fosfaatide sisaldus. Mõneti kõrgemad sisaldused on ilmselt seotud fosfaatsed detriidi suurenenud akumulatsiooniga algsetes mudades. Sekundaarsete mineraalide, mis on tekkinud sulfiidide oksüdeerumisel ja kaasnenud savimineraalide ja K-päevakivi osalisel lagunemisel, nagu jarosiidi, gipsiit, nordstandiidi, kipsi keskmised sisaldused jäävad reeglina alla 1 massiprotsendi välja arvatud jarosiidi puhul, mille keskmine sisaldus küünib üle paari

massiprotsendi. SP2 mineraloogiline analüüs (Joonis 8) näitab, et savimineraalide osakaal (mineraalsetest faasidest) kivimis jääb alla 30%, samas kui kvartsi ja K-päevakivi sisaldus kokku moodustab keskmiselt 60%. Taoline jaotus näitab ilmekalt, et SP2 läbilõikes esindatud GA näol ei ole tegemist savikivimiga.



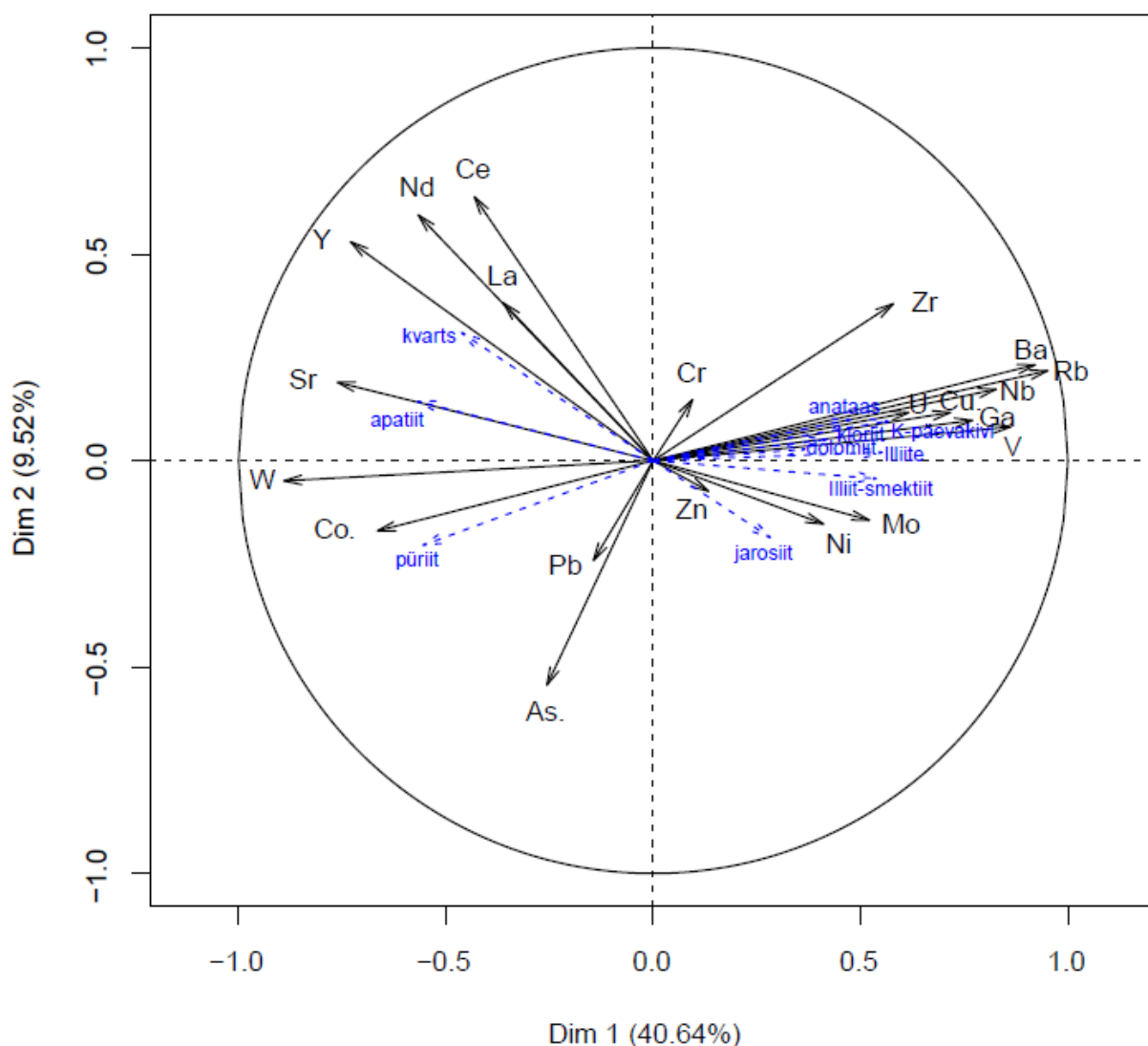
Joonis 8. GA-di mineraloogiline koostis, puuraugu SP2 keskmised kvantitatiivsed sisaldused.



### 3.3 Kogu valimi statistiline analüüs

#### 3.3.1 Peakomponentanalüüs

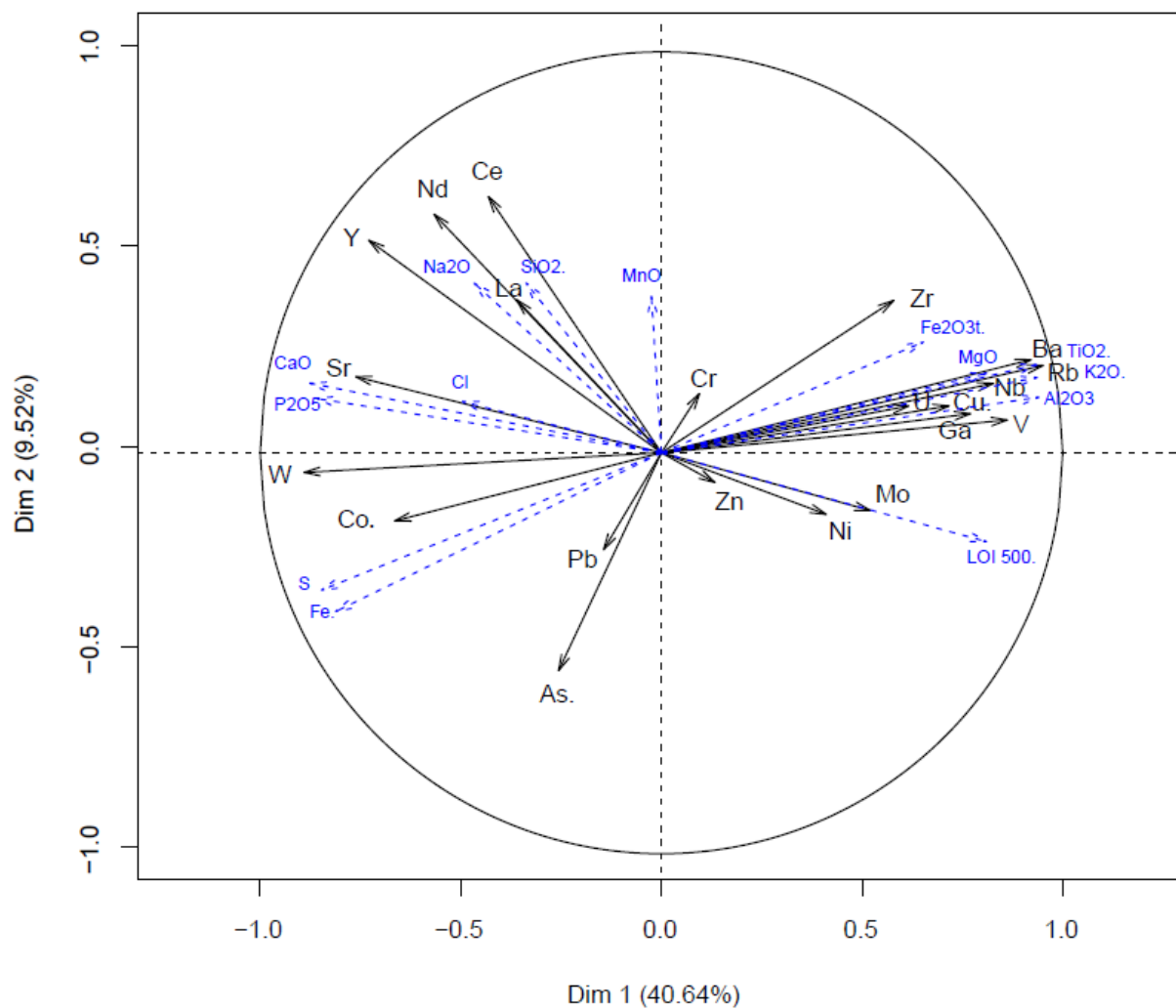
Koguvalimi (GA proovid ja lasumi ning lamami proovid) peakomponentideanalüüs toob välja 21 GA-di komponenti, millest 6-e esimese omaväärtus on  $> 1$ . Viimastega kirjeldatakse statistiliselt 77,99 % alg tunnuste variatiivsusest (algsete tunnuste lineaarkombinatsioonid, mis kirjeldavad 77,99% algseis tunnustes sisalduvast infost). Joonised 9 ja 10 näitavad kahe esimese peakomponendiga kirjeldatud muutlikust mikrokomponentide ehk metalli kooslustes/assotsatsioonides. Peakomponentanalüüsist nähtub, et kuigi metallide varieeruvust kirjeldavaid faktoreid valimi piires on tegelikult vähemalt 6, siis esimesele kahele järgnevate komponentide kirjeldusvõime jääb märgatavalt esimeste omale alla.



Joonis 9. Kogu valimi peakomponent analüüs mikroelementide sisalduse põhjal, taustal (sinised vektorid) on näidatud mineraalide jaotuvus SP2 läbilõike proovide alusel.

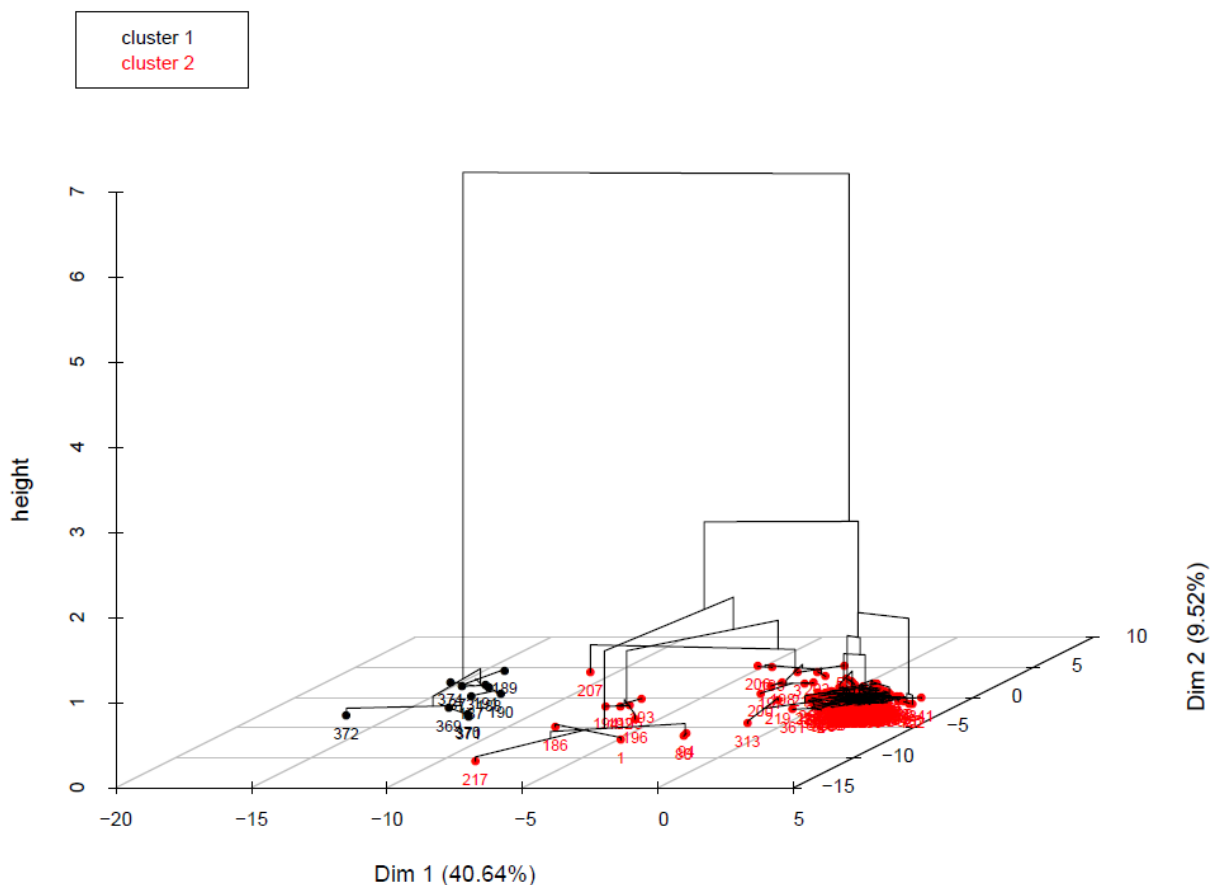
Kahe esimese mõõtmega kirjeldatakse kogu valimi variatiivsusest 50,2%. Esimene mõõde/dimensioon kirjeldab kogu valimi muutlikusest 40,6%. Teine mõõde/dimensioon lisab kogu valimi muutlikuse kirjeldamisele 9,5%. Esimese (Dim 1) mõõtmega omavad tugevat positiivset korrelatsiooni Rb, Ba, Nb, Ga, Cu, V, U, lisaks Mo ja Ni, ning tugevat negatiivset korrelatsiooni W, Sr, Y, Co. Teise (Dim 2) mõõtmega on positiivselt tugevalt korreleerunud Ce, Nd, Y ja negatiivselt tugevalt As.

Toetudes mineraloogilistele taustmuutujatele (neid muutujaid ei ole arvestatud peakomponentide leidmisel) võib järeldada, et laia valimi piires kuhu on kaasatud ka analüüsitud mitte-GA proovid, määrab mikrokomponentide muutlikkuse esmajoones kivimi litoloogiline tüüp (joonis 9). Joonis 9 näitab, et 1. peakomponendiga on tugevas positiivses seoses tüüpilistele GA proovidele iseloomulikud mineraalid (illiit-smektiit, illiit, K-päevakivi), negatiivses aga püriit, apatiit ja kvarts, põhilised aluriidirikaste-tasemete mineraalid. Jooniselt 10, mis visualiseerib mikroelementide peakomponentanalüüsi tulemusi, nähtub, et esimese peakomponendiga on tugevalt positiivselt seotud MgO, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3T</sub> aga ka LOI. Väävel ja raud (Fe) seostuvad teise mõõtmega negatiivset korrelatsiooni omavate As ja Pb vektoritega, näidates kahe viimase mikrokomponendi kõrgendatud sisaldusi tugevasti sulfidistunud proovides. Co ja W vektorid, mis on tugevas negatiivses korrelatsioonis esimese faktoriga võivad olla mõjutatud proovide jahvatamisest wolframkarbiidist liiteveskis. Mikrokomponentidest näitavad kvartsiga ja apatiidiga (Na<sub>2</sub>O-ga ja Si<sub>2</sub>O) samasuunalist muutlikust lantanoidide hulka kuuluvad La, Nd, Ce ja Y ning ka Sr. Kahe esimese peakomponendiga kirjeldatav muutlikkus langeb suuresti kokku Baturin ja Ilyin (2013) poolt väljatoodud ooblusfosforiidi ja GA mikrokomponentide erisusega, mille kohaselt fosforiide iseloomustab võrreldes GA-ga As, Be, Co, Y, lantanoidid, Sr ja Pb kõrgem sisaldus.



Joonis 10. Kogu valimi peakomponent analüüs mikroelementide sisalduse põhjal, taustal (sinised vektorid) makrokomponentide jaotus koos orgaanilise aine sisaldusega (LOI 500).

### 3.3.2 Hierarhiline klasterdamine peakomponentanalüüsi põhjal



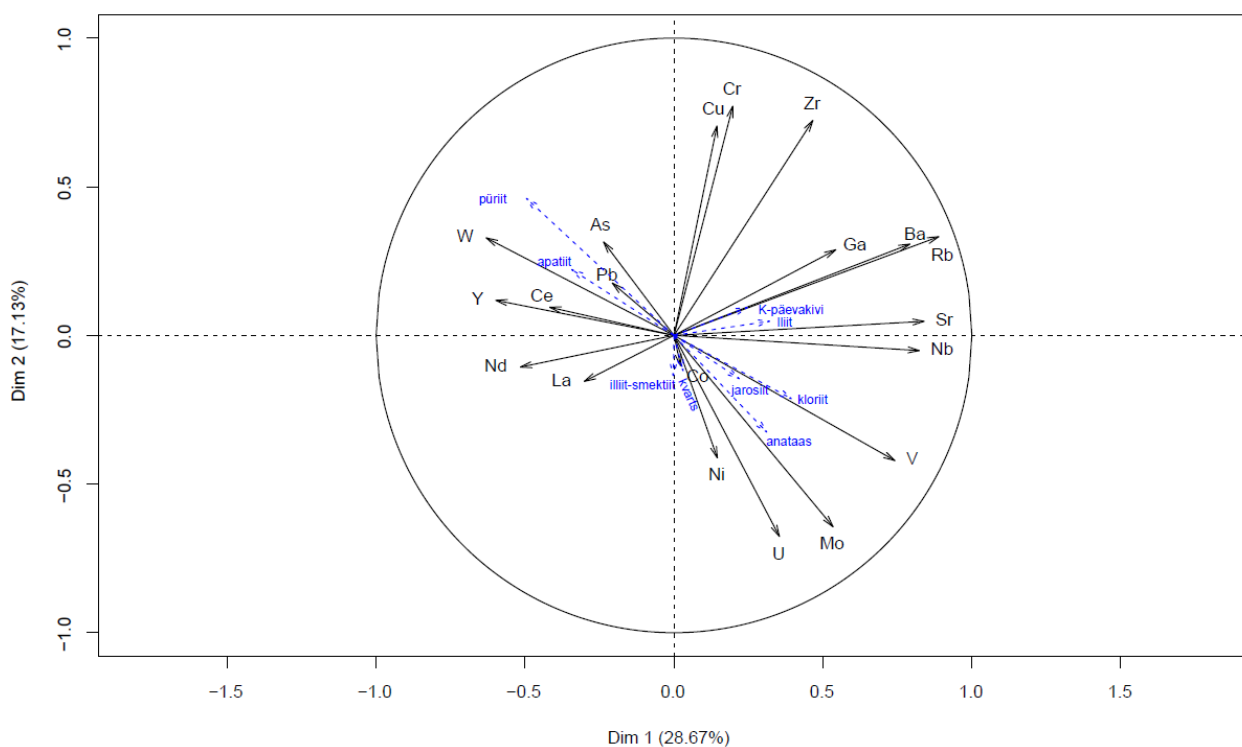
Joonis 11. Kogu valimi mikroelementide peakomponent analüüsi hierarhiline klasterdamine. Numbrid 1-191 tähistavad SP2 proove, numbrid 192-374 SP3 proove.

Peakomponentide hierarhilisel klasteranalüüsil, mida visualiseerib joonis 11, leiti eelneva peakomponentanalüüsi 5 esimese komponendi klasterdamisel kaks koguvalimi mikrokomponentide muutlikust kirjeldavat klastrit. Tüüpilistest GA proovidest (joonisel koondunud paremasse serva, klaster 2) eralduvad suurema sulfiidide/raua ja fosfaatide sisaldusega proovid, mida iseloomustavad võrreldes ülejäänud proovidega keskmistest kõrgemad As, Pb, W, Co, Sr, Y ja lantanoidide sisaldused. Koguvalimi mikrokomponentide peakomponentanalüüs koos klasteranalüüsiga toob välja süngeneetiliselt seotud metallikooslustes erinevuse GA ja ümbriskivimite vahel, kuid ei anna hästi interpreteeritavat tulemust GA sisemise metallikoosluste variatsiooni kirjeldamisel.

### 3.4 Valim 2 statistiline analüüs

#### 3.4.1 Peakomponentanalüüs

Valim 2, millesse kuulusid ainult SP2 mitte-sulfiidsed proovid (püriiti alla 10 massi%) peakomponentanalüüs tehti erinevalt kogu valim analüüsist logaritm-suheteks teisendatud andmete põhjal. Analüüsi eesmärk oli detailsemalt kirjeldada mikroelementide sisalduse variatsioone tüüpilistes GA ning eelkõige variatsioone eeldatavalt süngeneetiliselt seotud elementide osas. Analüüsil kasutatud mikroelementide seast jäeti välja Zn, mille puhul eeldati, et anomaalselt kõrged sisaldused on seotud elemendi diageneeetilise ümberjaotumisega ning tekkinud suurekristallilise sfaleriidi ebaühtlase jaotusega GAs (proovimismetoodikast tulenevad võimalikud anomaalsed sisaldused). Peakomponentanalüüsil leitud korrelatsioonimaatriksi omaväärtustest on  $> 1$  väärtusega 6 peakomponenti, mille abil kirjeldatakse mikrokomponentide koguvarieeruvusest 72,4% ehk arvutustega/seostega kirjeldatakse statistiliselt 72,4 % algtunnuste variatiivsusest.



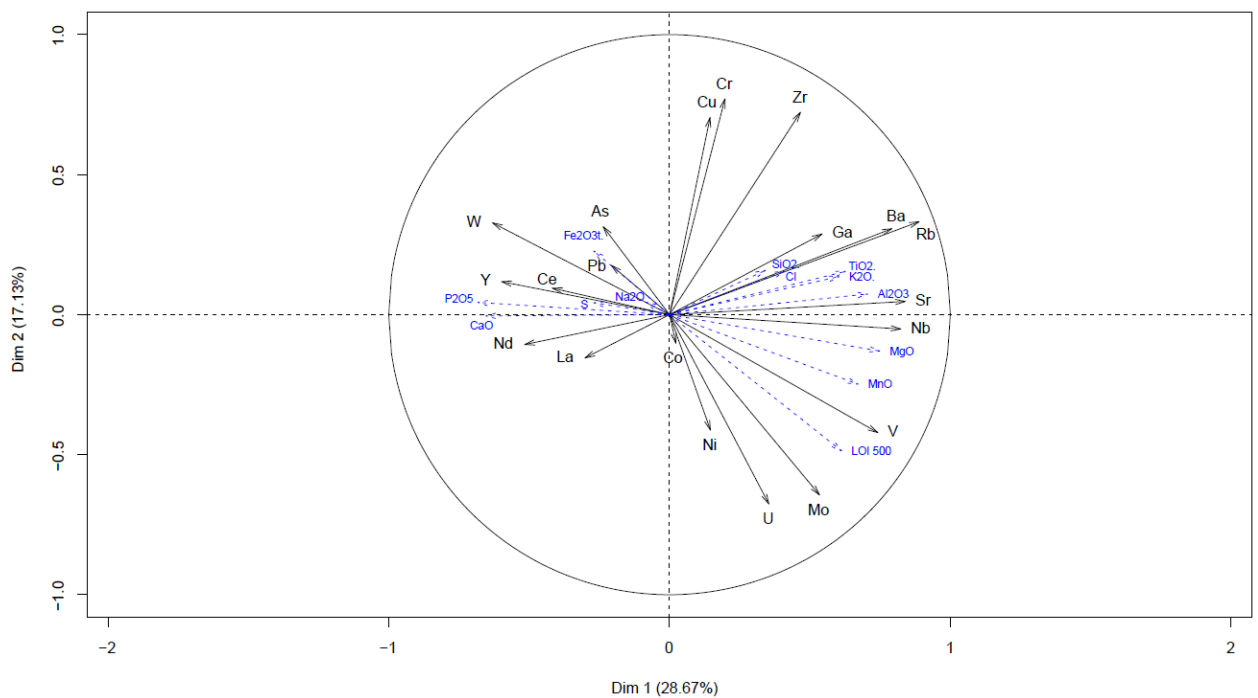
Joonis 12. Valimi 2 mikroelementide peakomponent analüüs, taustal (sinised vektorid) mineraalide jaotus.

Joonised 11. ja 12. näitavad 1 ja 2 peakomponendi ja mikrokomponentide algvektorite suhteid, millele interpreteerimise hõlbustamiseks on lisatud täiendavate muutujatena mineraalide või makrokomponentide sisaldused. Joonistel kujutatud kahe esimese mõõtmega kirjeldatakse valimi 2 variatiivsusest 45,8%.

Esimese leitud peakomponendiga omavad tugevat positiivset korrelatsiooni Sr, Nb, Ba ja Rb-ga ning mõneti nõrgemat Ga-ga. Neist Rb, Ba ja Sr võivad tänu oma lähedastele keemilistele omadustele asendada mineraalide kristallvõres kaaliumit. Kõrvutatuna täiendavate komponentide infoga nähtub, et esimene peakomponent omab positiivset seost K-päevakivi ja illiidiga ning teisalt alumiiniumiga, magneesiumiga, kaaliumi, titaaniga. Arvestades esimese peakomponendiga positiivselt seotud koostisvektoreid võiks seda interpreteerida terrigeense (pluss vulkanogeense, biogeense) peeneteralise silikaatse või ka kolloidse materjali sissekande komponendina. Teisalt on esimese peakomponendi vektor negatiivses korrelatsioonis Nd, Y ja W-ga, ühtlasi korreleerub see täiendavatest kirjeldavatest muutujatest fosfori ja kaltsiumiga, peegeldades seega tõenäoliselt jäme purdsema merelise detriidi sissekannet primaarsete mudade settekeskkonda. Ootuspäraselt on esimese peakomponendi puhul jälgitav ka positiivne korrelatiivne seos V, Mo, LOI sisaldusega, näidates nende sisalduste tüüpiliselt suuremaid väärtusi kihtsilikaatide/K-päevakivi rikastes GA proovides. Samas kajastab esimene peakomponent esmajoonelise litoloogilise, settedünaamikast tulenevaid trende ega ole informatiivne mereliste rikastumisprotsesside kirjeldamise seisukohalt.

Teise peakomponendi moodustamisel on kriitiline roll GA-s rikastunud mikrokomponentidel. Teise mõõtmega on kõige tugevamalt positiivselt korreleerunud kroom, vask, tsirkoon, negatiivselt molübdeen ja uraan. Lisaks on teise mõõtmega nõrgem negatiivne seos niklil ja vanaadiumil. Iseloomulik on, et kirjeldatud mõõtmega ei näita väga tugevat korrelatsiooni ükski täiendavatest muutujatest. Keskmise tugevusega negatiivne korrelatsioon on jälgitav LOI puhul ning positiivne püriidi jaoks. Teise peakomponendi kirjeldatud muutlikkuse põhjal eristuvad U, V ja Mo rikkad GA proovid.

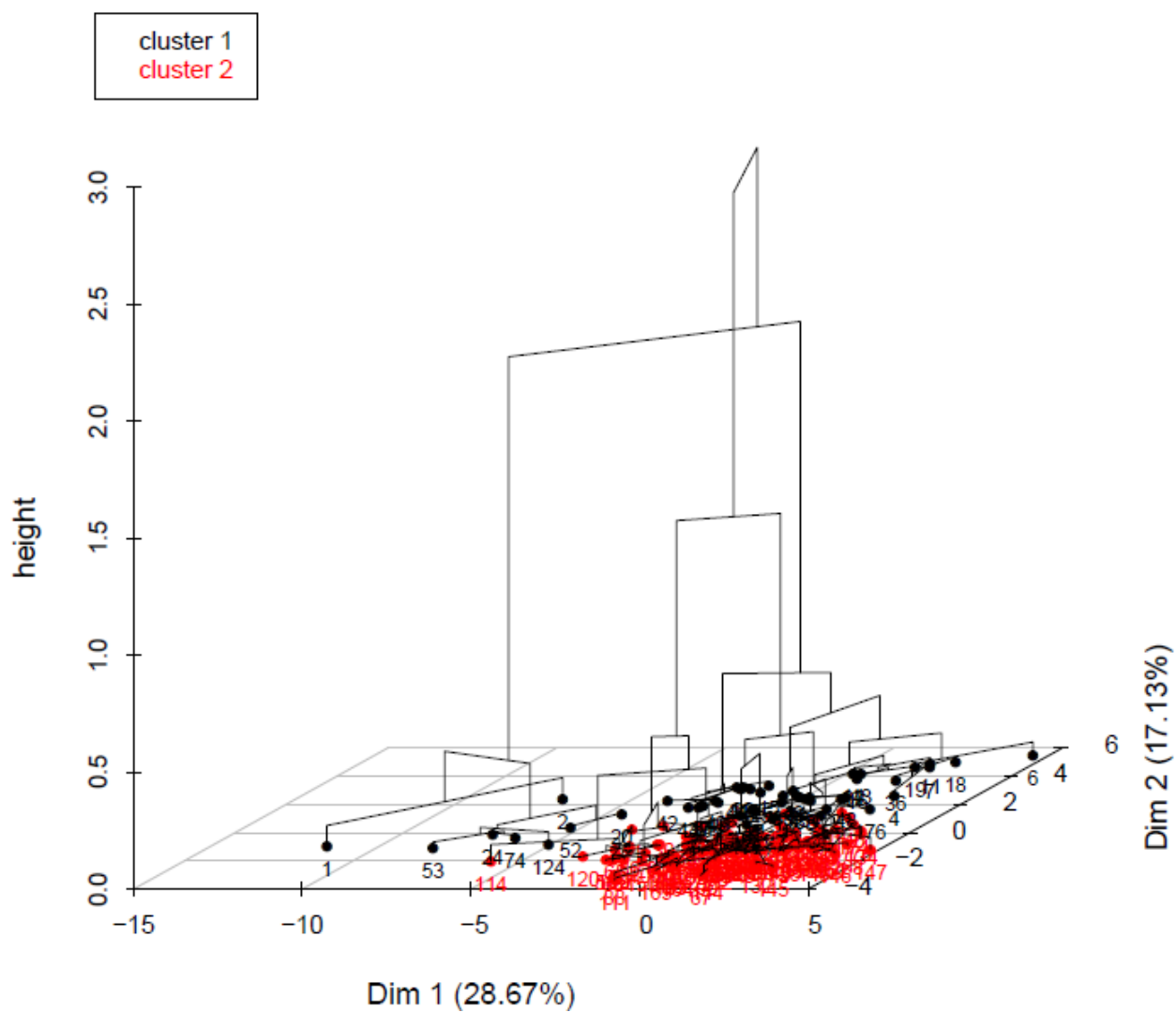
Kolmas mõõde kirjeldab juba vaid 8% kogu mikrokomponentide varieeruvusest ning sellega korreleeruvad positiivselt kalkofiilsed Pb ja As ning mineraalidest-makrokomponentidest raud, väävel ja püriit. Nimetatud peakomponent seostub seega sulfiidistumis-trendidega GA-s näidates Pb ja As rikastumise/fikseerumise tihedat seost sulfaatide biokemogeense redutseerimisega ja reaktiivse raua tsükliga. Üldisel tasandil näitab peakomponentanalüüs, et U, Mo ja V assotsiatsiooni seotust ühe põhilise geneetilise faktoriga (ning orgaanika kui metallide kandjaga) ja kinnitab süngeneetilise rikastumise kontseptsiooni, samas kui kalkofiilsete elementide assotsiatsioonid näitavad tunduvalt mitmekesisemat variatiivsust, andes tunnistust erinevatest rikastumis-fikseerumise mehhanismidest settekeskkonnas ja võimalik et osaliselt ka hilisemale diagneetilisele tekkele, millele on viidanud mõned varasemad GA uuringud (Kallaste ja Pukkonen, 1992).



Joonis 13. Valim 2 mikroelementide peakkomponent analüüs, taustal (sinised vektorid) makroelemendid.

### 3.4.2 Hierarhiline klasterdamine peakkomponent analüüsi põhjal

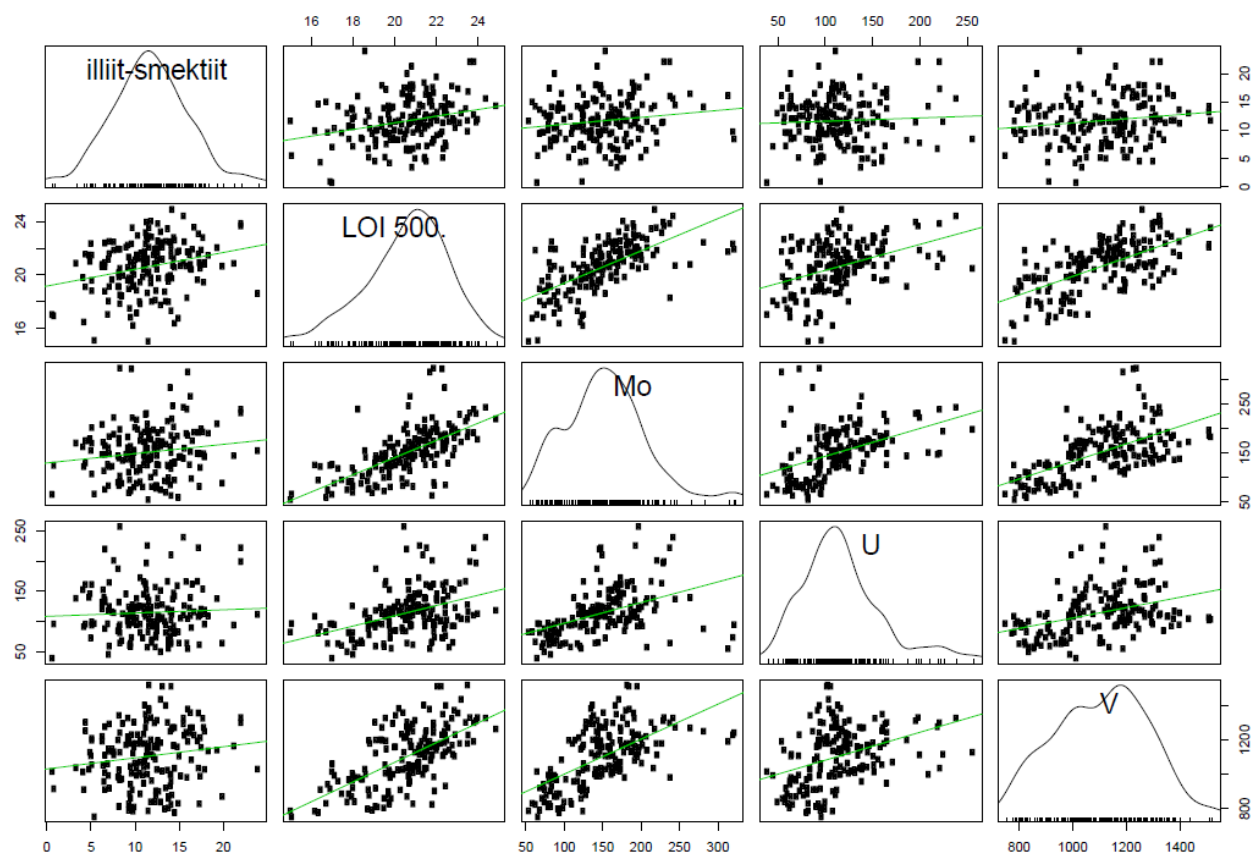
2 valimi 5 esimese peakomponendi hierarhiline klasteranalüüs eraldab valimis kaks klastrit. Klaster 2 millesse langeb üle 2/3 uuritud SP2 proovidest iseloomustab üldjoontes positiivne korrelatsioon 1 peakomponendiga ja negatiivne teise peakomponendiga, selle moodustavad keskmise ja kõrge U, Mo, V, LOI sisaldusega proovid. Klastrisse 1 arvatud proovide (põhiliselt kuuluvad siia SP2 läbilõike ülemise poole proovid) mikroelementide assotsiatsioon on heterogeensem, selle klatri moodustavad proovid millele on iseloomulikud kõrgendatud Cr, Cu, As, Pb ja lantanoidide sisaldused (sulfiidsemad, fosfaatsed detriiti, rohkem jämepurdsemat fraktsiooni sisaldavad proovid). Hierarhiline klasterdamine näitab orgaanika rikaste GA proovidega seotud metalliassotsiiooni U-Mo-V-(Ni) suhtelist homogeensust kui jätta arvestamata Zn, mida peakomponentanalüüs ei kajasta. Samas ei võimalda eelkirjeldatud mikrokomponentide koguvariatiivsuse uurimisele suunatud peakomponentanalüüs kirjeldada U, Mo ja V omavaheliste suhete dünaamikat, viimaste kompleksust näitab elementide vertikaalsete sisaldusprofiilide kõrvutamine uuritud SP2 ja SP3 läbilõigetel.



Joonis 14. Valimi 2 mikroelementide hierarhiline klasterdamine peakomponentanalüüsil.



### 3.4.3 Hajuvusdiagrammide maatriks



Joonis 15. Valimi 2 (SP2 läbilõike GA proovid, va kõrge sulfiidisisaldusega proovid) hajuvusdiagrammide maatriks

Hajuvusdiagrammide maatriks lubab efektiivselt hinnata kovariatsioonide tüüpi ja hajuvust erinevate muutujapaaride vahel. Peakomponentanalüüsi joonistelt on jälgitav U, V ja Mo positiivne korrelatsioon orgaanika sisaldusega, mida kinnitab ka hajuvusdiagrammide maatriks, kuid korrelatsiooni tugevus ja tulemuste varieeruvus erineb elementide lõikes suuresti. Nii V-i kui ka Mo-i puhul on jälgitav tugev korrelatiivne seos LOI sisaldustega. Mo ja LOI diagrammil eristub väike grupp SP2 läbilõike alumisest otsast, kilda kontaktpiiri lähedal, viidates võimalikule täiendavale (kas süngeneetilisele või hilisemale) Mo rikastumismehhanismile nende proovide puhul. U korrelatsioon orgaanikaga (LOI-ga) on nõrgem nagu võis eelnevalt oletada U ja LOI vertikaalprofiilide võrdluse põhjal. Eristub rida proove mille puhul U sisaldused on kõrgemad kui võiks oletada üldise orgaanika (LOI)-U korrelatsioonitrendi taustal. Metallide omavahelistes suhtes võib täheldada hästiväljendunud positiivset korrelatsiooni Mo ja V sisalduste vahel (eristuvad taas SP2 alumised Mo-rikkad proovid). V ja U jaotust proovides iseloomustab seevastu vaid nõrk positiivne seos ja sisalduste suur hajuvus. Mo ja U vaheline korrelatsioon on mõneti tugevam, kuid mõlema elemendi suurimate sisalduste puhul ilmneb lahknevus üldisest hajuvusest.

Illiid-smektiit on võrdluse lisatud kuna peakomponentanalüüsi põhjal on jälgitav nõrgalt väljendunud seos illiid-smektiidi Mo, U ja V vahel. Hajuvusdiagrammilt on siiski näha, et nende vahel puudub üheselt interpreteeritav korrelatiivne seos, viidates seega silikaatide autigeneesi ja redoks-tundlike elementide leviku sõltumatusele.

### **3.5 Metallide päritolust ja rikastumisest GA-s**

Suur-Pakri puuraukude GA läbilõigete süngeneetilised metallikooslused, milles domineerivad redokstundlikud U, V, Mo, kattuvad metallikooslustega tüüpilistes mustades kiltades, mille puhul määravateks rikastumisteguriteks on oletatavalt olnud taandavad tingimused merevees ja /või mere põhjasetetes, mis omakorda seostuvad orgaanilise aine oksüdeerumisega ja ebapiisava hapnikuvarustusega (Brumsack, 2006).

Algeo ja Maynard (2004) näitasid, et mustade kiltade rikastunud metalli assotsiatsioonide paljueleemendiliste variatsioonide (nt Mo-V-Pb ja Cu-Ni-Zn-U) käsitlemine võib olla tunduvalt tõhusam viis geneetiliste seoste ja rikastumist kontrollinud keskkonna redokstingimuste selgitamiseks, kui üksikute elementide või üksikute elementsuhete baasil oletuste tegemine.

Algeo ja Maynard (2004) kohaselt leiduvad Mo, V, U aeroobses merekeskkonnas vastavalt Mo(VI), U(VI), V(V) kujul ning moodustavad hästilahustuvaid ühendeid. Nende rikastumine setetes nõuab taandavaid tingimusi ja metallide redutseerumist madalama oksüdatsiooniastmega vormideks, mis esinevad eelkõige halvastilahustuvate ühenditena (näiteks metalli-okshüdraatide ja -oksiididena), moodustavad püsivaid komplekse orgaanikaga või haaratakse sulfiidide koosseisu. Uuringud näitavad, et V rikastumine algab mõneti vähemtaandavates tingimustes kui U ja Mo puhul ning on erinevalt viimastest kaheastmeline protsess, mille käigus esmalt tekitab V(IV), mis H<sub>2</sub>S-rikas keskkonnas redutseerub edasi V(III). Sette rikastumine vanaadiumiga võib toimuda kahel viisil, kas adsorptsioonil sette pinnale või diageneeetilises keskkonnas (sette sees) moodustades väga stabiilseid orgaanika-metallikoplekse vanaadiumporfüriini. Need tekivad vanaadiumi sidumisel spetsiifiliste tsükliliste orgaaniliste molekulidega – porfüriinidega (Breit et al., 1990). Teiseks tüüpiliseks orgaanikarikastes sette kivimites (ja ka naftas) leiduvaks porfüriiniks on nikkelporfüriinid. GA puhul on oletatud ka näiteks Mo ja U esinemist valdavalt porfüriinidega seotud kujul (Lippmaa et al., 2011). Vanaadiumi levik, mis uuritud GA läbilõigetes kattub hästi LOI (orgaanika sisalduse) levikuga toetab oletust selle mikrokomponendi esinemisest geoporfüriini seotud kujul.

Erinevalt V-st algab Mo rikastumine merelistes süsteemides ainult anaeroobses keskkonnas, milles leidub lahustunud divesiniksulfiidi (H<sub>2</sub>S) (Algeo ja Maynard, 2004). H<sub>2</sub>S-ga rikastunud

keskkonna teke seostub orgaanika anaeroobse lagunemisega ja sulfaatide biokemogeense redutseerimisega. Orgaanikarikastes mudades tekib kiiresti  $H_2S$  küllastunud keskkond, samuti võivad sulfiidsed tingimused ulatuda merevee põhjakihtidesse. Anaeroobses sulfiidses keskkonnas haaratakse Mo raudsulfiidide koosseisu või moodustab iseseisva sulfiidi: molübdeniidi. Uuritud GA läbilõigetes korreleerub Mo levik reeglina kivimi orgaanikasisaldusega ja ei oma enamikel tasemetel tugevat seotust kalkofiilsete redokstundlike elementide levikupildiga (näiteks Pb), näidates tõenäoliselt seotust orgaanika-metallikompleksidesse ja/või rikastumist eelkõige põhjamudades (merevees valdavalt anaeroobsed mitte-sulfiidsed tingimused). Erandlikult on Mo sisaldus orgaanikaga seotuvast ootuspärasest trendist mõneti kõrgemal läbilõigete alumises osas. Võimalik, et põhjuseks on molübdeeni sekundaarne rikastumine neis kihtides, püsivalt  $H_2S$  rikaste tingimuste prevaleerimine või Mo suurem sissekannet transgressiooni alguses.

U rikastub sarnaselt V ja Mo anaeroobsetes tingimustes, kuid erinevalt kahest viimasest toimub U redutseerimine ainult sete sees ja sõltub U difusiooniprotsessist (Algeo ja Maynard, 2004). Lisaks oletatakse, et uraani fikseerumine setetes ei ole lihtne anorgaaniline protsess, vaid selle eelduseks on teatud tüüpi ligandide olemasolu keskkonnas, mis on seotud sulfaatide või raua bakteriaalse redutseerumisega. Seetõttu võib uraan, mis ise kunagi sulfiidide koosseisus ei rikastu, eelistatult kontsentreeruda setetes, milles endas või millega külgnevas keskkonnas toimub aktiivne sulfaatide taandamine. Suur-Pakri GA läbilõigete U ja LOI sisalduste vahel on küll olemas positiivne korrelatsioon, kuid kõrgete U sisalduste esinemispõhjused läbilõigete keskosas on ebaselged. Täheledata võib sulfiidirikkamate GA erimite esinemist osaliselt kattuvates intervallides U-rikkamate proovidega, mis võib viidata muda/keskkonna sedimentatsioonidünaamika muutustele.

Ka Zn levik uuritud GA on ebaselge. Kahes kõrvuti paiknevas puuraugus ei ole jälgitavad marketasemed, mida võiks seostada näiteks hüdrotermaalse Zn lähteallikaga (Brumsack, 2006). Teisalt võib tsink, mis on bioaktiivne element, kontsentreeruda fütoplanktonis, orgaanika settimisel merepõhja, vabaneda seal lagunemisprotsesside käigus ning fikseeruda settes sulfiidide koostises (Chestrer, 2003). Taolise kontsentreerumismehhanismi üheks eelduseks on kõrge bioproduktioon ja väga madalad settekiirused. Iseloomulikuks uuritud läbilõigetele on Pb seostumine kõrgema sulfiidisisaldusega tasemetega kuid samas puudub Pb kovariatsioon U, V, Mo ja LOI-ga. Pb erinev rikastumispilt (koos juba enne mainitud V, Mo, U keskmise kuni tugeva korreleerumisega orgaanikasisaldusega uuritud GA-s) võib viidata ilmselt osaliselt mitte-sulfiidsetele tingimustele mere põhjakihtide vees orgaanikarikaste mudade kuhjumisel.

## **Kokkuvõte ja järeldused**

Käesolevas uurimistöös uuriti detailselt kahte graptoliitargilliidi läbilõiget Suur-Pakri saarelt. Mikro- ja makrokomponentide määramiseks on tehti XRF analüüs koos kuumutuskao (orgaanilise aine) sisalduse määramisega. Ühe puuraugu põhjal tehti XRD analüüs GA kvantitatiivse mineraalse koostise määramiseks. Geokeemilise andmestiku alusel on kirjeldatud mikroelementide (põhiliselt U, V, Mo, Zn) vertikaalset jaotuvust kahes puuraugus, toodud välja võimalikud kovariatsioonimustrid ja rikastumistasemed. Kasutades mitmemõõtmelist statistilist analüüsi (vabavaraline programmi R, koos lisadega) tehti peakomponentanalüüs, millega selgitati mikroelementide muutlikust seoses makrokomponentide ja mineraalkoostise muutlikusega ning kirjeldati võimalikke GA rikastumismehhanisme ja elementide parageneese.

Uurimistöö tulemuste põhjal saab teha järgmised järeldused:

1. Makrokomponentide ja mineraalide jaotus kahe GA läbilõike põhjal on üldjoontes väga ühtlane. Rikastunud mikrokomponentide levikupilt sama läbilõike piires või ka sama piirkonna läbilõigete vahel on märkimisväärselt heterogeenne.
2. GA metallidekooslus, milles domineerivad redokstundlikud U, V, Mo, sarnaneb metallikooslustele tüüpilistes mustades kiltades, mille puhul oletatakse rikastumist orgaanikarikkas hapnikust vaesustund normaalmerelises keskkonnas väga aeglase settekuhjumise tingimustes.
3. Mitmemõõtmeline statistiline analüüs viitab GA metallikoosluste kompleksele arengule ja merelise redoksfrondiga seotud elemendispetsiifiliste rikastumisteedele.
4. V, Mo ja nõrgemalt U sisaldused uuritud läbilõigetes korreleeruvad orgaanikasisaldusega, näidates nende elementide seotust orgaanika-metallikompleksidesse. Kovariatsiooni puudumine või negatiivne korrelatsioon sulfiidide ja kalkofiilsete elementidega (va Zn) levikuga läbilõigete põhiosas näitab tõenäoliselt mitte-sulfiidsete anaeroobsete või düsaeroobsete tingimuste prevaleerimist merevees ning settesiseste V, Mo, U rikastumisprotsesside valdamist.
5. Uuritud GA läbilõigetes tuvastatud sulfiididega seotud lai kalkofiilsete elementide spekter ja selle muutlikkus GA proovides, näitab kalkofiilsete elementide (näiteks Zn ja Pb) erinevat käitumist süngeneetilisel rikastumisel ning nende olulisust paleokeskkonna karakteristikute taastamisel.
6. Kahe lähestikku paikneva GA geokeemiliste ja mineraloogiliste andmete kompleksanalüüsi käigus ei tuvastatud metallide (anomaalseid) levikutrende ja selgelt

eralduvaid mikroelementide markertaseid, mis viitaksid näiteks süngeneetiliste hüdrotormide otsesele mõjule metallikoosluste kujunemisel.

7. Töö esmased tulemused näitavad integreeritud geokeemilise ja mineraloogilise andmestiku mitmemõõtmelise statistilise analüüsi potentsiaali komplekssete geneetiliste seoste avastamisel ja kirjeldamisel ning ühtlasi taolise meetodika perspektiivikust GA-di metallide rikastumise ning paleokeskkonna tingimuste uurimisel.

Magistritöös toodud andmete ja põhjal on võimalik teha veel täiendavaid uuringuid ning järeldusi, et paremini mõista GA geneesi ja mikroelementide esinemist orgaanika-metallikomplekside koostises.

Antud magistritöö andis hea ülevaate ja algteadmised erinevate meetodite (XRF, XRD) ja võimaluste (mitmemõõtmeline statistiline analüüs) kasutamise kohta graptoliitargilliidi, kui kompleksse arenguga orgaanikarikka settekivimi uurimisel. Täheldama peab siiski, et graptoliitargilliidi kui väga heterogeense kivimi väärtuslike elementide rikastumise keemia ja mineraloogia mõistmiseks on veel pikk tee minna. Edaspidiste uuringutega tuleks töös kasutatule sarnase meetodikaga kirjeldada mikroelementide vertikaalset varieeruvust mõningates teiste GA piirkondade läbilõigetel, paraku piirab seda murenemata GA materjali sisaldavate puursüdame puudumine.

## **Tänuavaldused**

Täna juhendajat Rutt Hintsit suure abi eest töö koostamisel ja andmestiku interpreteerimisel, samuti ka Alvar Soesood ja Kalle Kirsimäed, kes aitasid kontseptsiooni loomisel.

Tänu TTÜ Geoloogia instituudis Toivo Kallastele XRF analüüsi tegemise ning Sven Siirile, Margus Voolmale nõu ja jõu eest proovide ettevalmistamisel. TÜ Geoloogia osakonnast tänaks XDR proovide ettevalmistamise eest Kärt Üprausi ja kvantitatiivse mineraloogia interpreteerimise eest Ilze Vircavat.

Töös kasutatud puursüdamikud on puuritud Suur-Pakri saarel Eesti Energia tellimusel.

## **Kasutatud kirjandus:**

- Aitchison, J., 1999: Log-ratios and natural laws in compositional data analysis. *Mathematical Geology* 24, 4, 365–379.
- Algeo, T.J., Maynard, J.B., 2004: Trace element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chemical Geology* 206, 289–318.
- Andersson, A., Dahlman, B., Gee, D.G. & Snäll, S., 1985: The Scandinavian Alum Shales. *Sveriges Geologiska Undersökning* 56, 1–50.
- Armands, G., 1972: Geochemical studies of uranium, molybdenum and vanadium in a Swedish alum shale. *Stockholm Univ. Contrib. Geol* 21, 1–148.
- Baturin, G., Ilyin, A., 2013: Comparative geochemistry of shell phosphorites and dictyonema shales of the Baltic. *Geochemistry International* 51, 1, 23–32.
- Berry, W.B.N., 2010: Black shales: an Ordovician perspective. *In* S.C. Finney, W.B.N. Berry (eds.): *The Ordovician Earth System*. Geological Society of America Special Paper 466, 141–147.
- Breit, G. N., Wanty, R. B., Tuttle, M. L., 1990: Geochemical control on abundance of vanadium on black shales and other carbonaceous rocks. *In* Grauch, Huyck (eds.): *Metalliferous black shales and related ore deposits – proceedings, 1989*. United States working group meeting, International Geological Correlation program project 254, U.S. Geological survey circular 1058, 6–7.
- Van Der Boogaart, K.G., Tolosana-Delgado, R., 2006: Compositional data analysis with ‘R’ and the package ‘compositions’. Geological Society, London, Special Publications 264, 119–127.
- Brumsack, H.J., 2006: The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 232, 344–361.
- Chester, R., 2003: *Marine Geochemistry*. Blackwell Science Ltd, Oxford. 520 lk.
- Cocks, L.R.M., Torsvik, T.H., 2005: Baltica from the late Precambrian to mid- Palaeozoic times: The gain and loss of a terrane's identity. *Earth-Science Reviews* 72, 39–66.
- Grunsky, E.C., 2010: The interpretation of geochemical survey data. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 10, 27–74.
- Gromet, L.P., Dymek, R.F., Haskin, L.A., Korotev, R.L., 1984. The North American shale composite: compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 2469–2482.
- Heinsalu, H., Viira, V., 1997: Pakerort Stage. Varangu Stage. *In* A. Raukas, A. Teedumäe (eds.) *Geology and Mineral Resources of Estonia*. Tallinn: Estonian Academy Publishers. 52–58.
- Hild, E., Brumsack, H.J., 1998: Major and minor element geochemistry of Lower Aptian sediments from the NW German Basin (core Hoheneggelsen KB 40). *Cretaceous Research* 19, 615–633,
- Kaljo, D., Kivimägi, E., 1970: Graptoliitide levikust diktüoneemakildas ja selle faatsieste erinevatest vanustest Eestis. ENSV TA Toimetised. Keemia. *Geoloogia* 19, 4, 334–341 [vene keeles eestikeelse resümee].

- Kallaste, T., Pukkonen, E., 1992: Pyrite varieties in Estonian Tremadocian argillite (Dictyonema Shale). *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Geology* 41, 1, 11–22.
- Kiipli, T., Batchelor, R.A., Bernal, J.P., Cowing, C., Hagel-Brunnstrom, M., Ingham, M.N., Johnson, D., Kivisilla, J., Knaack, C., Kump, P., Lozano, R., Michiels, D., Orlova, K., Pirrus, E., Rousseau, R. M., Ruzicka, J., Sandstrom, H., Willis, J.P., 2000: Seven sedimentary rock reference samples from Estonia. *Oil Shale* 17, 3, 215–223.
- Kirsimäe, K., Jørgensen, P., Kalm, V., 1999: Low-temperature diagenetic illite–smectite in Lower Cambrian clays in North Estonia. *Clay Minerals* 34, 1, 151–163.
- Kivimägi, E., Teedumäe, A., 1971: Toolse fosforiidimaardla kattekivimite kompleksse kasutamise võimalustest. ENSV TA Toimetised. Keemia. *Geoloogia* 20, 3, 243–250 [vene keeles eestikeelse resümeeaga].
- Kleesment, A., Kurvits, T., 1987: Mineralogy of Tremadoc graptolitic argillites of North Estonia. *Oil Shale* 4, 2, 130–138 [vene keeles inglisekeelse resümeeaga].
- Kupffer, A., 1870. Ueber die chemische Constitution der baltisch-silurischen Schichten. *Archiv für die Naturkunde Liv-, Ehst- und Kurlands* 1, 5, 69–196.
- Lê, S., Josse, J., Husson, F., 2008: FactoMineR: An R Package for Multivariate Analysis. *Journal of Statistical Software* 25, 1, 1–18.
- Lehmann, B. Nägler, T.F., Holland, H.D., Wille, M., Mao, J., Pan, J., Ma, D., Dulski, P., 2007: Highly metalliferous carbonaceous shale and Early Cambrian seawater. *Geology* 35, 403–406.
- Lippmaa, E., Märemäe, E., 2003: The beginnings of uranium production in Estonia. *Oil Shale* 20, 2, 167–174.
- Lippmaa, E., Märemäe, E., Pihlak, A.-T., 2011: Resources, production and processing of Baltoscandian black shales. *Oil Shale* 28, 1, 68–77.
- Loog, A., 1962. Eesti Alam-Ordoviitsiumi geokeemiast: ENSV TA Geoloogia Instituudi Töid 10, 273–291 [vene keeles].
- Loog, A., Kurvits, T., Aruväli, J. & Petersell, V. 2001: Grain size analysis and mineralogy of the Tremadocian Dictyonema shale in Estonia. *Oil Shale* 18, 4, 281–297.
- Loog, A., Petersell, V., 1994: The distribution of microelements in Tremadoc graptolitic argillite of Estonia. *Acta et Commentationes Universitatis Tartuensis* 972, 57–75.
- Loog, A., Petersell, V., Aruväli, J., Kalkun, M., 1998: Methods for the determination of the texture and mineral composition of the Dictyonema Shale. *Bulletin of the Geological Survey of Estonia*, 32–36.
- Lott, D.A., Coveney, R.M., Murowchick, J.B., Grauch, R.I., 1999: Sedimentary exhalative nickel molybdenum ores in south China. *Economic Geology* 94, 1051–1066.
- Niin, M., Rammo, M., Saadre, T., 2008. Eesti maavarade kaart. V etapp. Diktüoneemakilt (graptoliitargilliit). Mõõtkava 1:400 000 (1:200 000).. Eesti Geoloogikeskus, geoloogilise kaardistamise osakond, Tallinn, 15 lk, 1 tekstilisa, 1 kaart



- Petersell, V., 1997: Dictyonema argillite. In A. Raukas, A. Teedumäe (eds.) *Geology and mineral resources of Estonia*. Tallinn: Estonian Academy Publishers. 313–326.
- Petersell, V., Åkerblom, G., Ek, B-M., Enel, M., Möttus, V., Täht, K., 2004: Radon risk map of Estonia : explanatory text to the radon risk map set of Estonia at scale of 1:500 000. Tallinn, Stockholm: Eesti Geoloogiakeskus, Statens strålskyddsinstitut, Sveriges geologiska undersökning.
- Petersell, V., Zhukov, F., Loog, A., Fomin, Y., 1987: Origin of Tremadoc kerogenous aleurolites and argillites of North Estonia. *Oil Shale* 4, 1, 8–13 [vene keeles inglisekeelse resümeeaga].
- Pukkonen, E., Rammo, M., 1992: Distribution of molybdenum and uranium in the Tremadoc Graptolite Argillite (Dictyonema Shale) of North-Western Estonia. *Bulletin of the Geological Survey of Estonia* 2, 1, 3–15.
- Pukkonen, E.M., 1989: Major and minor elements in Estonian graptolite argillite. *Oil Shale* 6, 1, 11–18 [vene keeles inglisekeelse resümeeaga].
- Puura, E., Pihlak, A., 1998: Oxidation of Dictyonema shale in Maardu mining waste dumps. *Oil Shale* 15, 3, 239–67.
- Schovsbo, N.H., 2001: Why barren intervals? A taphonomic case study of the Scandinavian Alum Shale and its faunas. *Lethaia* 34, 271–285.
- Schovsbo, N.H., 2003: The geochemistry of Lower Palaeozoic sediments deposited on the margins of Baltica. *Bulletin of Geological Society of Denmark* 50, 11–27.
- Soesoo, A., Hade, S., 2009. U-rich graptolite shales of Baltoscandia. *Goldschmidt Conference Abstracts 2009*, A1245.
- Sundblad, K., 2007, Which metals and minerals will be our future resources? In O. Hints, D. Kaljo (eds.): 15th Meeting of Association of European Geological Societies, Eesti Geoloogia Selts, 71-72.
- Steinbach, V., 2007, The importance of the mineral raw materials supply in respect to the competitiveness of the European economy. In O. Hints, D. Kaljo (eds.): 15th Meeting of Association of European Geological Societies., Eesti Geoloogia Selts, 69.
- Thickpenny, A., 1987: Palaeoceanography and depositional environment of the Scandinavian Alum shales: sedimentological and geochemical evidence. In J.K. Leggett, G.G. Zuffa (eds.) *Marine Clastic Sedimentology–Concepts and Case Studies*. London: Graham & Trotman. 156–171.
- Tourtelot, H., 1979: Black shale – it's deposition and diagenesis. *Clays and clay minerals* 27, 5, 313–321.
- Utsal, K., Kivimägi, E., Utsal, V., 1982: About method of investigating Estonian graptolithic argillite and its mineralogy. *Acta et Commentationes Universitatis Tartuensis* 527, 116–136 [vene keeles inglisekeelse resümeeaga].
- Viiding, H., 1984: Eesti mineraalid ja kivimid. Tallinn, Valgus, 248 lk.
- Voolma, M., Soesoo, A., Hade, S., Hints, R. & Kallaste, T., 2013: Geochemical heterogeneity of the Estonian graptolite argillite. *Oil Shale* XX, XX, XX–XX.

# Multidimensional statistical analysis of trace element distribution patterns in graptolite argillite from Suur-Pakri cross-sections

Siim Tarros

## **Summary**

The thesis presents data of high-resolution complex geochemical and mineralogical study of organic-rich and metalliferous black shale Graptolite Argillite (GA) from Estonian Tremadoc sequences. The aim of the research was to study vertical variability of trace metal distribution in GA complex and to explore possible enrichment mechanism and factors which controlled development of trace metal associations in GA. Two drill-core sections SP2 and SP3 from Suur-Pakri island were sampled by 2 cm intervals over the full length of GA profiles (SP2: 5,66 m; SP3: 4,79 m). In total 191 samples from the SP2 and 183 samples from the SP3 were analysed by means of XRF for a major and trace element composition. Furthermore, the quantitative mineralogical composition of all samples from the SP2 section was established based on XRD studies and Siroquant modelling. The compiled datasets of geochemical and mineralogical data were studied based on the number of two dimensional as well as multivariate techniques, such as principal component analyses (PCA) combined with hierarchical clustering (HCPCA) and scatterplot matrixes (SPLOM). R-statistical software was exploited for the multivariate analysis.

The following components of the study were carried out by the author himself: 1) sampling and preliminary lithological description of the SP2 section, 2) sample preparation for XRF analysis of the SP2 material and adjusting XRF results, 3) statistical analysis with R.

The study reveals high complexity of detailed trace element vertical distribution in GA. The enriched trace metal association is made up by U, V and Mo, also highly elevated concentrations of Zn occur in discrete intervals of GA profiles. In contrast, the major element and mineral distributions stay fairly constant across studied sequences, except intervals with higher sulphide content. According to established mineral composition K-feldspar dominates (~39 wt%) over quartz (~21 wt%) , illite (~16 wt%) and illite-smectite (~11 wt%). Average pyrite content varies from 5,6 wt% to more than 10 wt% in highly sulphidic samples. Distribution of redox-sensitive V and Mo and lesser extent U show good agreement with LOI 500°C (organic matter) data

indicating syngenetic enrichment and speciation of these metals into organometallic complexes (e.g. geoporphyrins). Lack of clear covariance or negative correlation of those elements with chalcophile elements (except Zn), likely indicates dominance of non-sulphidic condition in marine lower water column during GA accumulation. On other hand it suggest that trace metal enrichment could have been mainly confined to sediment subsurface and was intimately related to organic matter breakdown in those environments. Principal component analysis demonstrates that trace metal assemblages of typical GA samples differ markedly from those characteristic for underlying and overlying beds with more sulphidic and phosphatic detritus (apatite) containing organic-poor lithologies, which present higher Pb, As, Y, La, Ce, Nd, Co, Sr and W content than average GA beds.

Graptolite Argillite, Black Shales, trace elements, multivariate statistical analysis.

Lisa1.

Tabel 4. Korrelatsioonimaatriks, kogu valimi (sulfiidsete proovideta) andmete alusel.

	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Cl	S	Ag	As	Ba	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Ga	La	Mo	Nb	Nd	Ni	Pb	Rb	Sc	Se	Sr	Th	U	V	W	Y	Zn	Zr	LOI(500)	
SiO2	1																																							
TiO2	0,17	1																																						
Al2O3	0,27	0,54	1																																					
Fe2O3	0,0	-0,4	-0,47	1																																				
MnO	0,0	-0,1	0,0	-0,13	1																																			
MgO	-0,1	0,1	0,3	-0,264	0,859	1																																		
CaO	0,16	-0,31	-0,31	0,15	0,85	0,63	1																																	
Na2O	0,36	0,00	0,00	0,11	0,14	0,10	0,27	1																																
K2O	0,41	0,66	0,68	-0,48	-0,13	-0,02	-0,30	0,11	1																															
P2O5	0,29	-0,39	-0,36	0,29	0,51	0,30	0,85	0,34	-0,33	1																														
Cl	0,17	-0,19	0,22	-0,14	0,57	0,63	0,58	0,10	-0,11	0,42	1																													
S	-0,13	-0,42	-0,62	0,95	-0,22	-0,40	0,08	0,02	-0,54	0,22	-0,26	1																												
Ag	0,12	-0,01	-0,11	0,24	0,06	-0,05	0,13	0,22	0,05	0,15	-0,04	0,20	1																											
As	0,10	-0,47	-0,37	0,74	0,03	-0,08	0,33	0,19	-0,45	0,52	0,05	0,66	0,08	1																										
Ba	-0,07	0,35	0,17	-0,36	-0,01	0,03	-0,20	-0,05	0,41	-0,27	-0,27	-0,36	-0,02	-0,34	1																									
Cd	-0,08	-0,33	-0,04	-0,12	-0,28	0,02	-0,07	-0,36	-0,31	0,03	0,21	0,34	-0,41	0,02	-0,44	1																								
Ce	0,24	-0,11	-0,21	0,16	0,14	0,01	0,33	0,25	-0,12	0,45	0,03	0,14	0,17	0,20	-0,12	-0,24	1																							
Co	0,05	-0,33	0,10	-0,03	0,05	0,16	0,14	0,06	-0,21	0,22	0,34	-0,07	-0,02	0,13	-0,28	-0,04	0,04	1																						
Cr	0,42	0,26	0,39	0,06	0,00	0,11	0,04	0,19	0,31	0,10	0,16	-0,03	0,10	0,05	-0,14	0,01	0,21	0,00	1																					
Cu	0,03	0,10	0,01	0,06	-0,21	-0,20	-0,14	-0,13	0,11	-0,08	-0,11	0,15	0,01	-0,01	-0,12	0,16	-0,06	-0,08	0,18	1																				
Ga	-0,22	0,14	0,28	-0,20	-0,03	0,15	-0,17	-0,36	0,11	-0,21	0,04	-0,11	-0,15	-0,21	0,02	0,82	-0,19	-0,03	0,09	0,27	1																			
La	0,07	-0,09	-0,18	0,11	0,21	0,11	0,28	0,15	-0,14	0,33	0,09	0,09	0,02	0,12	-0,02	-0,04	0,22	0,00	0,00	-0,08	-0,09	1																		
Mo	-0,53	-0,26	-0,06	-0,27	0,03	0,10	-0,07	-0,23	-0,21	-0,09	0,06	-0,24	-0,20	-0,12	0,13	-0,01	-0,19	0,23	-0,48	-0,24	0,12	0,00	1																	
Nb	-0,19	0,26	0,17	-0,44	-0,11	0,01	-0,32	-0,17	0,05	-0,45	-0,12	-0,38	-0,20	-0,35	0,18	-0,09	-0,27	-0,04	-0,19	-0,12	0,01	-0,13	0,19	1																
Nd	0,28	-0,25	-0,32	0,17	0,28	0,07	0,49	0,31	-0,17	0,60	0,11	0,15	0,11	0,26	-0,11	-0,26	0,51	0,03	0,07	-0,03	-0,22	0,27	-0,18	-0,31	1															
Ni	-0,23	-0,16	-0,21	0,20	-0,21	-0,15	-0,23	-0,07	-0,40	-0,23	-0,19	0,26	-0,01	0,12	-0,17	-0,18	-0,04	0,08	-0,12	0,17	-0,10	0,02	-0,06	0,17	-0,02	1														
Pb	-0,02	-0,15	-0,28	0,34	-0,17	-0,29	-0,10	-0,09	-0,22	-0,11	-0,20	0,39	0,11	0,15	-0,21	-0,08	-0,02	-0,10	-0,11	0,22	-0,08	0,01	-0,16	-0,03	-0,02	0,23	1													
Rb	-0,16	0,59	0,62	-0,77	-0,01	0,23	-0,39	-0,09	0,65	-0,55	-0,14	-0,77	-0,18	-0,71	0,56	-0,35	-0,27	-0,17	0,00	-0,08	0,24	-0,13	0,24	0,41	-0,33	-0,18	-0,33	1												
Sc	-0,09	0,18	0,13	-0,21	0,06	0,12	-0,08	-0,04	0,09	-0,17	-0,05	-0,20	-0,09	-0,19	0,05	-0,28	-0,04	-0,05	0,01	-0,05	0,06	-0,02	-0,01	0,20	-0,03	0,07	-0,09	0,24	1											
Se	0,09	-0,21	-0,25	0,38	0,21	0,11	0,35	0,09	-0,37	0,44	0,11	0,33	0,03	0,43	-0,19	0,18	0,20	0,06	0,09	-0,02	-0,08	0,14	-0,11	-0,28	0,28	0,10	0,16	-0,41	-0,10	1										
Sr	-0,08	0,03	-0,21	-0,33	0,49	0,41	0,48	0,18	-0,21	0,42	0,14	-0,29	-0,10	-0,10	0,10	-0,35	0,23	0,05	-0,23	-0,21	-0,14	0,24	0,19	0,21	0,29	0,03	-0,13	0,15	0,07	0,14	1									
Th	0,16	0,08	0,13	-0,17	0,06	0,09	0,13	0,19	0,13	0,24	0,12	-0,20	-0,01	-0,04	0,06	-0,04	0,17	0,11	0,12	0,04	-0,03	0,12	0,04	-0,05	0,20	-0,08	-0,33	0,08	0,01	0,00	0,16	1								
U	-0,25	-0,21	-0,24	-0,30	-0,04	-0,05	-0,08	-0,12	-0,33	-0,11	-0,10	-0,19	-0,30	-0,11	0,07	-0,07	-0,10	0,07	-0,39	-0,14	-0,16	-0,05	0,38	0,57	-0,04	0,24	0,02	0,15	0,08	-0,12	0,48	0,00	1							
V	-0,55	0,11	0,12	-0,40	-0,04	0,16	-0,33	-0,31	-0,16	-0,43	-0,13	-0,34	-0,23	-0,41	0,21	0,12	-0,24	-0,03	-0,31	-0,16	0,22	-0,02	0,45	0,38	-0,28	0,31	-0,10	0,50	0,17	-0,03	0,27	-0,05	0,38	1						
W	0,38	-0,41	-0,16	0,20	0,34	0,25	0,62	0,32	-0,33	0,77	0,46	0,10	0,07	0,45	-0,30	-0,16	0,34	0,38	0,07	-0,17	-0,28	0,18	0,04	-0,32	0,43	-0,22	-0,13	-0,49	-0,20	0,43	0,25	0,23	-0,02	-0,38	1					
Y	0,28	-0,33	-0,37	0,23	0,38	0,17	0,71	0,39	-0,27	0,92	0,29	0,20	0,16	0,44	-0,27	-0,28	0,50	0,22	0,10	0,03	-0,22	0,37	-0,13	-0,44	0,64	-0,05	-0,10	-0,50	-0,12	0,38	0,43	0,31	-0,10	-0,37	0,64	1				
Zn	-0,12	-0,07	0,03	-0,06	-0,02	0,06	-0,03	-0,39	-0,13	-0,04	0,07	0,08	-0,22	-0,03	-0,12	0,96	-0,13	-0,03	0,01	0,23	0,77	-0,05	0,05	-0,01	-0,12	-0,03	-0,01	-0,07	-0,03	0,07	-0,07	-0,05	0,01	0,13	-0,06	-0,09	1			
Zr	0,54	0,35	-0,15	0,02	0,09	-0,13	0,31	0,32	0,22	0,48	-0,01	0,03	0,15	0,11	0,02	-0,32	0,33	-0,12	0,21	0,09	-0,24	0,17	-0,37	-0,22	0,35	-0,25	-0,10	-0,18	-0,09	0,18	0,23	0,29	-0,18	-0,44	0,36	0,51	-0,18	1		
LOI(500)	-0,77	-0,16	0,02	-0,30	-0,20	0,00	-0,41	-0,41	-0,33	-0,51	-0,04	-0,22	-0,26	-0,32	-0,03	0,04	-0,31	0,16	-0,33	-0,03	0,19	-0,19	0,53	0,43	-0,39	0,31	0,00	0,28	0,16	-0,23	-0,01	-0,12	0,44	0,65	-0,37	-0,46	0,10	-0,67	1	

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina \_\_\_\_\_ Siim Tarros \_\_\_\_\_  
(sünnikuupäev: \_\_\_\_\_ 21.03.1987 \_\_\_\_\_)  
(*autori nimi*)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose  
“Mikrokomponentide jaotuvuse seaduspärasused mitmemõõtmelise statistilise analüüsi põhjal  
Suur-Pakri graptoliitargilliidi läbilõigetel”  
(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendajad on Alvar Soesoo Kalle Kirsimäe, Rutt Hints  
(*juhendaja nimi*)

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **24.05.2013**